

# Beiträge zur strukturellen Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen in ammoniakhaltigen Aziden, Amiden und Ammoniumsalzen



Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät IV  
– Chemie und Pharmazie –  
an der Universität Regensburg

vorgelegt von  
*Thomas Josef Scheubeck*  
aus Chamerau  
*Juni 2009*

Promotionsgesuch eingereicht am 2. Juni 2009.

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Nikolaus Korber.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Manfred Scheer
1. Gutachter:	Prof. Dr. Nikolaus Korber
2. Gutachter:	Prof. Dr. Henri Brunner
Beisitzer:	Prof. Dr. Bernhard Dick



Forget your lust for the rich man's gold  
All that you need is in your soul,  
And you can do this if you try.  
All that I want for you my son,  
Is to be satisfied.

Lynyrd Skynyrd, Simple Man, 3. Strophe

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2006 bis März 2009 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Prof. Dr. Nikolaus Korber. Besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Fortführung der vertrauensvollen Zusammenarbeit nach der Diplomarbeit.
- Prof. Dr. Henri Brunner für die Übernahme der Kokorrektur.
- den Mitarbeitern der Arbeitskreise Korber, Pfitzner und Scheer für ihre tatkräftige Unterstützung.
- der Abteilung Kristallstrukturanalytik für ihre Hilfe bei der Einkristallbestimmung.
- den Mitarbeitern der Glasbläserei und der mechanischen Werkstatt.
- meinen Eltern und meiner Frau Katrin, die mich auf jede erdenkliche Weise in der Dissertationszeit unterstützt haben.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Regensburg, den 15. Juli 2009

Thomas Scheubeck

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>13</b>
2.1	Arbeitstechniken . . . . .	13
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen . . . . .	13
2.1.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak . . . . .	15
2.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	15
2.3	Computerprogramme . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>17</b>
3.1	Ausgangssubstanzen . . . . .	17
3.1.1	Darstellung von Rb . . . . .	17
3.1.2	Darstellung von RbH . . . . .	17
3.1.3	Darstellung von $\text{KN}_3$ und $\text{RbN}_3$ . . . . .	23
3.1.4	Darstellung von $\text{NH}_4\text{N}_3$ . . . . .	24
3.2	Ammoniakate der Alkalimetallamide . . . . .	25
3.2.1	Einleitung . . . . .	25
3.2.2	Rubidiumamid-Ammoniakat (3/2) . . . . .	25
3.2.3	Ausblick . . . . .	29
3.3	Azide von Alkalimetallen . . . . .	30
3.3.1	Einleitung . . . . .	30
3.3.2	Natriumazid-Ammoniakat (1/5) . . . . .	30
3.3.3	Kalium(18-krone-6)azid-Ammoniakat (1/1) . . . . .	35
3.3.4	Rubidium(18-krone-6)azid-Ammoniakat (1/3) . . . . .	41
3.4	Azide von Übergangsmetallen . . . . .	46
3.4.1	Hexaamminkupfer(II)-azid-Ammoniakat (1/4) . . . . .	46
3.4.2	Hexaamminnickel(II)-azid-Ammoniakat (1/4) . . . . .	50
3.4.3	Hexaammincobalt(II)-azid-Ammoniakat (1/4) . . . . .	53
3.4.4	Hexaammincadmium(II)-azid-Ammoniakat (1/4) . . . . .	57
3.4.5	Zusammenfassender Überblick über alle auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen . . . . .	62
3.5	Dicyanamide von Übergangsmetallen . . . . .	64
3.5.1	Hexaamminkupfer(II)-dicyanamid-Ammoniakat (1/2) . . . . .	64
3.5.2	Hexaammincadmium(II)-dicyanamid-Ammoniakat (1/2) . . . . .	67
3.5.3	Zusammenfassender Überblick über alle auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen . . . . .	71
3.6	Ammoniakate von Ammoniumsalzen organischer Säuren . . . . .	73
3.6.1	Bis(ammonium)acetylendicarboxylat-Ammoniakat (1/6) . . . . .	73
3.6.2	Ammoniumpentanoat-Ammoniakat (1/1) . . . . .	77
3.6.3	Ammoniumhexanoat-Ammoniakat (1/1) . . . . .	81
3.6.4	Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3) . . . . .	86
3.6.5	Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) . . . . .	89
3.6.6	Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) . . . . .	94
3.6.7	Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) . . . . .	99
3.6.8	Vergleichende Diskussion der Wasserstoffbrücken . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>106</b>

<b>A</b>	<b>Atomkoordinaten, Bindungslängen, Bindungswinkel und Auslenkungsparameter</b>	<b>108</b>
<b>B</b>	<b>Verzeichnisse</b>	<b>144</b>
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	144
	Tabellenverzeichnis . . . . .	147
	Literaturverzeichnis . . . . .	150

---

# 1 Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen als eine Art der interatomaren Wechselwirkungen sind verantwortlich für eine Vielzahl von Effekten bei der chemischen und physikalischen Betrachtungsweise der Natur. So sind Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage, chemische Reaktionen zu steuern, biochemische Prozesse zu kontrollieren, die Anordnung der Moleküle in Kristallstrukturen zu beeinflussen, die Struktur von Molekülen zu bestimmen oder Einfluss auf den Schmelz- und Siedepunkt von Stoffen zu nehmen. [1–3] Alleine schon aufgrund dieses weiten Einflussfeldes lohnt es sich, diese Art von Wechselwirkung eingehender zu betrachten.

Bereits kurz nach der Wende zum 20. Jahrhundert<sup>1</sup> wurde das Phänomen einer gerichteten Wechselwirkung von Wasserstoffatomen, welche an sehr elektronegativen Atomen gebunden sind, zu anderen deutlich elektronegativen Atomen beobachtet, [15–17] ehe 1920 LATIMER und RODEBUSH [18] gemeinsam mit HUGGINS, allesamt Mitarbeiter von G. N. LEWIS, zum ersten Mal ein Konzept einer Wasserstoffbrücke entwickelten. Über dieses Konzept schrieb LEWIS: „... *It seems to me that the most important addition to my theory of valence lies in the suggestion of what has become known as the hydrogen bond. The idea was first suggested by Dr. M. L. Huggins, and was also advanced by Latimer and Rodebush, who showed the great value of the idea in their paper...*“ [19] Sehr bald schon entwickelte sich die aus heutiger Sicht *klassische* Vorstellung der Wasserstoffbrückenbindung vom Typus  $D-H \cdots A$  mit den stark polaren Gruppen  $D^{\delta-}-H^{\delta+}$  einerseits und  $A^{\delta-}$  andererseits ( $D = O, N, \text{Halogen}$ ;  $A = O, N, S, \text{Halogenid usw.}$ ) und einer Bindungsenergie von ca.  $13\text{--}21 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . [20]  $D$  symbolisiert dabei das *Donor*-Atom, welches das Wasserstoffatom zur Verfügung stellt,  $A$  steht für den *Acceptor* der Wasserstoffbrückenbindung.<sup>2</sup> Der  $D-H$ -Abstand wird bei der Ausbildung einer klassischen Wasserstoffbrücke länger, der  $H \cdots A$ -Abstand unterschreitet die Summe der VAN DER WAALS-Radien von  $H$  und  $A$  deutlich. Mit dieser Definition konnten zwar viele Aspekte von Wasserstoffbrückenbin-

---

<sup>1</sup>Da sowohl in den Vorgängerarbeiten [4, 5] als auch in einer Vielzahl von Veröffentlichungen [6] und Büchern [1, 2, 7–14] die historische Entwicklung der Wasserstoffbrückenbindung eingehend behandelt wird, sei in dieser Arbeit nur ein kurzer Abriss dargelegt.

<sup>2</sup>Von manchen Autoren wird die umgekehrte Definition mit  $A$  als *Elektronendonator* und  $D-H$  als *Elektronenacceptor* bevorzugt, welche nicht weniger legitim ist.

---

dungen erklärt werden, allerdings behinderte die Dominanz dieser Vorstellungen bisweilen die Forschungen über Wasserstoffbrückenbindungen, die sich deutlich von diesem Typus unterscheiden. [11]

Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft muss die Wasserstoffbrücke als viel allgemeineres Phänomen betrachtet werden als oben dargestellt. Man kennt sowohl Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungsstärken ähnlich einer kovalenten Bindung als auch solche, die einer Dispersionswechselwirkung ähneln. Darüber hinaus muss der  $H \cdots A$ -Abstand in einer Wasserstoffbrücke nicht zwingend kleiner als die Summe der VAN DER WAALS-Radien sein und D muss auch nicht unbedingt sehr elektronegatativ sein. Darüber hinaus kann A die erhöhte Elektronendichte einer Doppelbindung oder eines aromatischen Systems darstellen. Zunächst paradox erscheinen Wasserstoffbrückenbindungen, in denen der D–H-Abstand gegenüber dem nichtwasserstoffverbrückten Zustand verkürzt ist und die D–H-Schwingungsfrequenz deshalb blauverschoben bezüglich einer analogen freien D–H-Bindung gemessen wird.

PIMENTEL und McCLELLAN schlugen bereits 1960 vor, dass *„...a hydrogen bond exists if (1) there is evidence of a bond and (2) there is evidence that this bond sterically involves a hydrogen atom already bonded to another atom.“* [7] Da bei dieser sehr allgemeinen Definition bei genauerer Betrachtung sowohl reine Dispersionswechselwirkungen mit wasserstoffenthaltenden Molekülen als auch agostische Wechselwirkungen elektronenarmer Atome an die D–H- $\sigma$ -Bindung miteinbezogen werden, bevorzugt STEINER nach Veränderung des zweiten Punktes folgende Definition:

*Eine D–H  $\cdots$  A-Wechselwirkung wird „Wasserstoffbrücke“ genannt, wenn sie 1. eine lokale Bindung darstellt und wenn 2. D–H als Protonendonator gegenüber A agiert.* [20]

Ebenso sollte das sogenannte VAN DER WAALS-Grenzwertkriterium, welches für den  $H \cdots A$ -Abstand eine Unterschreitung der Summe VAN DER WAALS-Radien fordert, nicht mehr als notwendige Bedingung für eine Wasserstoffbrückenbindung herangezogen werden. Dieses Kriterium hielt sich bis etwa 1990 hartnäckig in der Literatur, obwohl es jeglicher experimentellen und theoretischen Legitimation entbehrt. Aus diesem Grund wird auch in dieser Arbeit das VAN DER WAALS-Kriterium nicht als Ausschlussgrund, sondern lediglich als ungefährender Grenzwert für eine mögliche Wasserstoffbrücke verwendet.

Aufgrund dieser allgemeinen Definition werden nun sowohl sehr schwache als auch sehr starke Wasserstoffbrücken mit eingeschlossen, da die Wasserstoffbrückenbindung unter allen interatomaren Wechselwirkungen eine Sonderstellung einnimmt, da sie als eine Kombination von elektrostatischer Wechselwirkung, Dispersionswechselwirkung und Kovalenz betrachtet werden muss. [21]

Dabei schlagen die voneinander separierbaren Beiträge von Fall zu Fall je nach Stärke der jeweiligen Wasserstoffbrücke unterschiedlich stark zu Buche. [22] Da dadurch die Bindungsstärke einer Wasserstoffbrückenbindung einen großen Bereich abdecken kann, wurde mehrmals versucht, Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund ihrer Stärke zu klassifizieren. Dabei haben sich in der Literatur im Wesentlichen drei Kriterien etabliert:

1. Energetische Kriterien: Je höher die Dissoziationsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung ist, desto stärker ist diese. Da jedoch die Einteilung aufgrund der Energie nahezu willkürlich ist, werden je nach Autor für die einzelnen Klassen unterschiedliche Wertebereiche angegeben. [23, 24]
2. Geometrische Kriterien: GILLI et al. unterteilen speziell O–H···O-Wasserstoffbrücken in drei Kategorien, denen sie zum Bereich der zugehörigen Bindungslängen zusätzlich einen Bindungscharakter zuweisen. [25–27]

Bindungsstärke	Bindungscharakter	d(O···O) in Å
sehr stark	negativ-ladungsunterstützt	2,3–2,5
	positiv-ladungsunterstützt	2,36–2,43
	resonanzunterstützt	2,39–2,55
moderat	polarisierungsunterstützt	2,65– $\geq$ 2,75
schwach isoliert		2,7– $\geq$ 2,85

3. Physikochemische Kriterien: LARSEN et al. klassifizieren Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls in drei Kategorien mit zunehmender Bindungsstärke [28]

- (a) Im Falle von schwachen/moderaten Wasserstoffbrückenbindungen ist das Wasserstoffatom beschränkt auf einen Potentialtopf in der Nähe des Donoratoms.



- 
- (b) Die Nullpunktsschwingungsenergie von Wasserstoff (*nicht* Deuterium) übersteigt die Protontransferbarriere.
  - (c) Sowohl das Proton als auch das Deuterium-Kation haben ausreichende Nullpunktsschwingungsenergie, um zwischen beiden wasserstoffbrückengebundenen Atomen hin- und herzuwechseln.

Eine geeignete Methode zur Untersuchung der Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung schien die Rotverschiebung der D–H-Streckschwingungsfrequenz in einer Wasserstoffbrücke gegenüber dem nicht-wasserstoffbrückengebundenen Zustand zu sein. Nach der klassischen Definition sollte die Ausbildung der Wasserstoffbrücke mit einer Schwächung der kovalenten D–H-Bindung einhergehen und damit die Schwingungsfrequenz erniedrigen. Unterstützt wird dieser Effekt durch einen nicht vernachlässigbaren Elektronentransfer eines einsamen Elektronenpaares des Acceptors in das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital der D–H-Bindung. [29] Einhergehend mit dieser Ansichtswiese verursachten die Untersuchungen von SANDORFY [30] und ARNOLD [31] zunächst Verwunderung, als Wasserstoffbrückenbindungen entdeckt wurden, die eine Blauverschiebung der D–H-Streckschwingung aufwiesen. Der zunächst für diese Art von Wasserstoffbrückenbindung verwendete Begriff Antiwasserstoffbrücke (*anti-hydrogen bond*) wurde sehr bald verworfen, da dadurch eine abstoßende Wechselwirkung oder gar die Beteiligung von Anti-Wasserstoff als Antimaterieteilchen suggeriert würde. Stattdessen sollte diese Art als blauverschobene oder uneigentliche (*blue-shifting, improper*) Wasserstoffbrücke bezeichnet werden. [32] Obwohl dieser Effekt insbesondere in C–H-Bindungen bei halogensubstituierten Methanderivaten in Reinform oder in Anwesenheit von Protonenacceptoren beobachtet werden kann, [33] sagen theoretische Untersuchungen voraus, dass solche blauverschobenen Wasserstoffbrückenbindungen ein allgemeineres Phänomen darstellen müssten und für Si–H, P–H und sogar N–H-Bindungen beobachtbar sein sollten. [32, 34] Neben diversen Erklärungsversuchen für dieses zunächst ungewöhnliche Phänomen entwickelten ALABUGIN et al. ein Modell, bei dem die Unterscheidung zwischen rotverschobener und blauverschobener Wasserstoffbrückenbindung obsolet wird. Demnach wirken bei *jeder* Wasserstoffbrückenbindung zwei gegenläufige Effekte: die oben bereits erwähnte hyperkonjugative D–H-Bindungsschwächung und die

---

durch Rehybridisierung begünstigte D–H-Bindungsstärkung. [35] Diese Bindungsstärkung kommt durch eine Erhöhung des s-Charakters des Donor-Hybridorbitals in der D–H-Bindung zustande. Nach der Regel von BENT tendieren Atome dazu, den s-Charakter in Hybridorbitalen gegenüber elektropositiven Substituenten zu maximieren und gegenüber elektronegativen Substituenten zu minimieren. [36] Da durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke dem Proton ein Elektronenreservoir durch den Acceptor angenähert wird, erniedrigt sich die Elektronegativität am Proton und die D–H-Bindung wird durch Erhöhung des s-Charakters kürzer.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass es keinen grundlegenden Unterschied zwischen klassischen und uneigentlichen Wasserstoffbrückenbindungen gibt, sondern dass beim klassischen Typus die Hyperkonjugation und beim uneigentlichen Typus die Rehybridisierung den stärkeren Einfluss auf die Bindungslänge ausübt. Dieses noch sehr junge Thema der blauverschobenen Wasserstoffbrückenbindungen stellt nur einen Aspekt des sich momentan enorm weiterentwickelnden Feldes der Wasserstoffbrückenbindungen dar, an welchem Chemiker aus den verschiedensten Fachbereichen beteiligt sind. Aufgabe des synthetisch arbeitenden Chemikers ist es nun, die Berechnungen der theoretischen Chemiker und die Ergebnisse der Spektroskopiker durch Untersuchung von Verbindungen mit bisher unbekannten Konstellationen zu verifizieren und somit einen Beitrag zu diesem lebendigen Forschungsbereich zu leisten.

Mit dieser Arbeit soll der Fundus an ammoniakhaltigen Kristallstrukturen mit Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Azidion und dem Dicyanamidion als H-Brückenacceptor erweitert werden. Bei beiden Anionen handelt es sich um stickstoffreiche Teilchen, so dass N–H...N-Wasserstoffbrückenbindungen nicht nur zwischen unterschiedlichen Ammoniakmolekülen sondern auch zwischen Ammoniakmolekülen und Anionen beobachtet werden können. Ferner sollen die Ammonium-Ammoniak-Einheiten in organischen Ammoniumcarboxylaten verglichen werden mit Ammonium-Ammoniak-Einheiten in Verbindungen, in denen das Anion als Zuschaueranion nur sehr wenig als Wasserstoffbrückenbindungsacceptor auftritt. Diese stark koordinierenden Anionen der Carbonsäuren treten in Konkurrenz zu den Ammoniakmolekülen, gegenüber Ammoniumionen als Wasserstoffbrückenbindungsacceptor aufzutreten. Dies bedeutet, dass ein

---

gewisser Anteil der an Ammoniak oder Ammoniumionen gebundenen Protonen durch die Anionen abgeschirmt ist. Dadurch sollten deutlich mehr isolierte oder lineare Ammoniak-Proton-Komplexe entstehen, welche bisher eher untergeordnet beobachtet wurden. Eine hohe Wahrscheinlichkeit, neuartige Ammoniak-Proton-Komplexe zu entdecken, ist damit gegeben. Darüber hinaus sind Solvatkristalle von Carbonsäuren in flüssigem Ammoniak bisher noch nicht untersucht worden, sodass sich eine genauere Betrachtung auf jeden Fall lohnen dürfte. Ein kleiner Abstecher erfolgt auf das Gebiet der Amid-Ammoniakate, die das basische Gegenstück zu den Ammonium-Ammoniakaten bilden.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Arbeitstechniken

Da nahezu alle verwendeten Edukte, Zwischenprodukte und Endprodukte sauerstoff-, wasser- oder temperaturempfindlich sind bzw. mehrere dieser Eigenschaften auf sich vereinen, sind über die in der einschlägigen Literatur bekannten Standardarbeitstechniken [37] hinaus besondere Techniken anzuwenden, welche für die hier auftretenden Substanzen geeignete Bedingungen schaffen.

#### 2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Um Chemie unter Inertbedingungen durchführen zu können, konnte je nach Anforderung auf einen Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, Fa. M. Braun, Garching), welcher mit nicht mehr weiter gereinigtem Argon 4.8 (Messer Griesheim) betrieben wurde, oder auf eine evakuierbare Schutzgasanlage zurückgegriffen werden, welche in Abb.1 zu sehen ist.

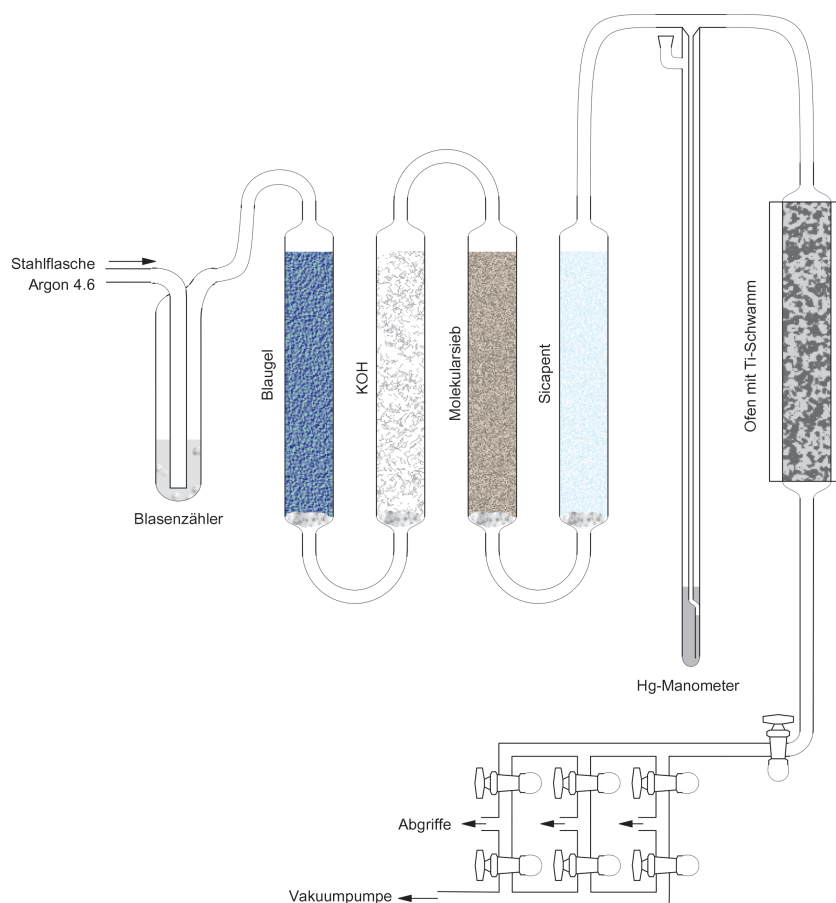
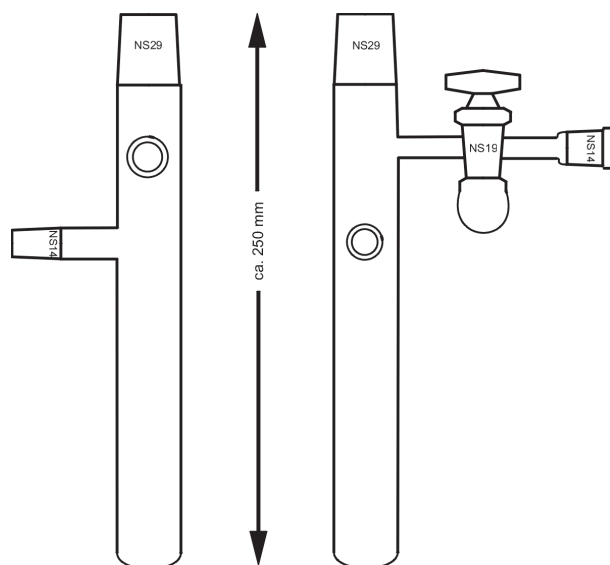


Abbildung 1: evakuierbare Schutzgasanlage

Als Inertgas wurde Argon 4.6 (Messer Griesheim) verwendet, welches vorher durch eine Trockenstrecke bestehend aus vier Türmen befüllt mit Silicagel (VWR International), Kaliumhydroxidplättchen (VWR International), Molekularsieb ( $3 \text{ \AA}$ , Korngröße 2 mm, Riedel-de Haën) und Sicapent<sup>®</sup> ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit Feuchtigkeitsindikator auf inertem Trägermaterial, VWR International) geschickt wurde. Anschließend wurde das Gas noch von Spuren von  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  befreit, indem es mit Hilfe einer auf  $750^\circ\text{C}$  aufgeheizten, mit Titanschwamm gefüllten Quarzglassäule gereinigt wurde. Zur Sichtkontrolle des Gasflusses diente ein mit Paraffinöl befüllter Blasenähler. Zwischen den Trockentürmen und dem Titanschwamm war noch ein großes Quecksilbermanometer dazwischengeschaltet um Druckschwankungen auszugleichen (siehe Abb.1).

Die Reaktionen wurden in Schlenkrohren (siehe Abb.2) durchgeführt, welche mit der Schutzgasapparatur über einen NS14 Schliff verbunden waren. Die Schlenkrohre wurden im dynamischen Vakuum mit dem Gasbrenner ausgeheizt und mit Argon gespült. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt.



**Abbildung 2:** Schlenkrohre: Seitenansicht und Frontansicht

Sämtliche Schliffverbindungen wurden mit Ramsay-Schliff Fett (weich, max. Arbeitstemperatur  $30^\circ\text{C}$ , Leybold) abgedichtet. Das Vakuum wurde mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Labovac<sup>®</sup>, Typ Pk 4D, Saskia, Ilmenau) bis  $< 10^{-3}$  mbar erzeugt.

### 2.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Flüssiges Ammoniak diente bei sämtlichen Reaktionen als Lösungsmittel und als Brønsted-Säure bzw. -Base. Das Ammoniak wurde in Stahlflaschen (99,8%, Linde) bezogen und mit Hilfe eines Kältebades aus Ethanol und Trockeneis in eine mit einigen Gramm Kaliumstücken befüllten Kühlfalle einkondensiert, um die restlichen Verunreinigungen durch Wasser zu entziehen. Um das Ammoniak aus der Kühlfalle in die Schlenkrohre zu überführen, wurde das evakuierte Schlenkrohr in einem Trockeneis-Kältebad mit der Kühlfalle verbunden und die Kühlung der Kühlfalle entfernt (Abb.3).

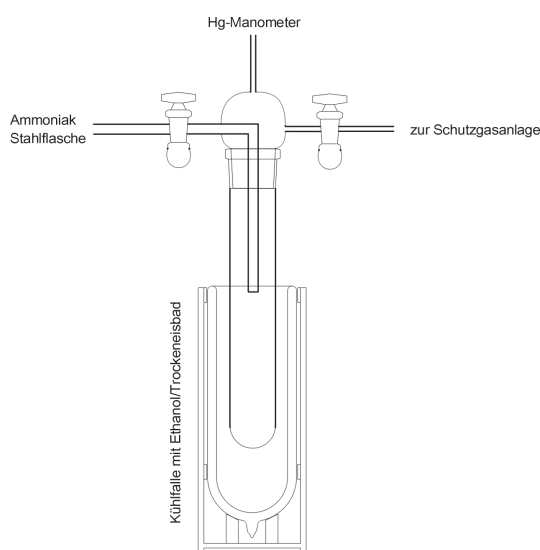


Abbildung 3: Ammoniakanlage

## 2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die in flüssigem Ammoniak erhaltenen Kristalle wurden durch Einkristallröntgenbeugung strukturell charakterisiert. Dazu wurde ein IPDS (Stoe, Darmstadt) mit an einem Graphiteinkristall monochromatisierter Röntgenstrahlung ( $\bar{\lambda} = 0,71073$ ) aus einer Molybdänanode verwendet. Während der Messung wurde der Kristall mit einem kalten Strom aus gasförmigem Stickstoff aus einer Kühleinrichtung (Cryostream Controller 700, Oxford Cryosystems) ständig auf 123 K gehalten.

Der Kristall wurde mit Hilfe des Crystal-Cap-Systems, welches auf den Goniometerkopf aufgesetzt wurde, und einem bei tiefen Temperaturen ausreichend zähen Perfluorpolyetheröl (Galden HT 230, Ausimont) im Strahlengang des

Röntgenstrahls festgehalten. Um einen geeigneten Kristall zu finden, wurden aus dem Reaktionsgefäß nach der Methode von KOTTKE und STALKE [38] mit einem langen gebogenen Mikrolöffelspatel rasch einige Kristalle in vorgekühltes Öl, welches sich in der Mulde eines ausgebeulten Uhrglases befand, eingetaucht und der geeignetste Kristall mit Hilfe einer Stereolupe separiert.

## 2.3 Computerprogramme

Die Aufarbeitung der Röntgendaten bis zur Erstellung der *hkl*-Datei wurde mit dem Softwarepaket des Diffraktometerherstellers X-Area [39] durchgeführt. Falls erforderlich erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur mit Hilfe von X-Shape [40] und X-Red [41] oder eine empirische Absorptionskorrektur mit SHXABS [42]. Die Erstellung der SHELX-Eingabedatei (*ins*-Datei) und damit die Bestimmung der Raumgruppe aus den Auslöschungsbedingungen wurde mit XPREP [43] vollzogen und, sofern keine Probleme auftraten, bei den einzelnen Verbindungen nicht gesondert erwähnt. Die Reflexdaten wurden durch direkte Methoden mit dem Programmpaket Shelx97 [44, 45] gelöst und verfeinert, die endgültige Verfeinerung wurde stets mit dem Programm Diamond [46] visualisiert. Falls nicht anders angegeben, wurden die Lagen der Wasserstoffatome aus der Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Zur Überprüfung der jeweils gefundenen Raumgruppe und einer evtl. vorhandenen Verzwillingung wurde das Programmpaket PLATON [42] herangezogen.

---

## 3 Spezieller Teil

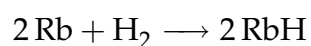
### 3.1 Ausgangssubstanzen

#### 3.1.1 Darstellung von Rb

Die Darstellung des Alkalimetalls Rubidium erfolgte nach der Methode von HACKSPILL [47] aus dem Chlorid und elementarem Calcium. Es lagen bei Versuchsbeginn bereits ausreichend Ampullen mit passenden Portionen am Arbeitskreis vor.

#### 3.1.2 Darstellung von RbH

Alle Alkalimetallhydride sind bezüglich des Zerfalls in das Alkalimetall und Wasserstoff bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil. [48] Daher lässt sich das Hydrid von Rubidium bei nicht zu hohen Temperaturen aus den Elementen nach folgender Gleichung darstellen:



Da die Reaktivität der Alkalimetallhydride mit ansteigender Ordnungszahl des Metalls zunimmt, ist bei der Synthese und Aufarbeitung auf peinlichst genauen Ausschluss von Wasser und Sauerstoff zu achten.

Die Darstellung erfolgte mit einer modifizierten Apparatur nach ZINTL und HARDER: [49]



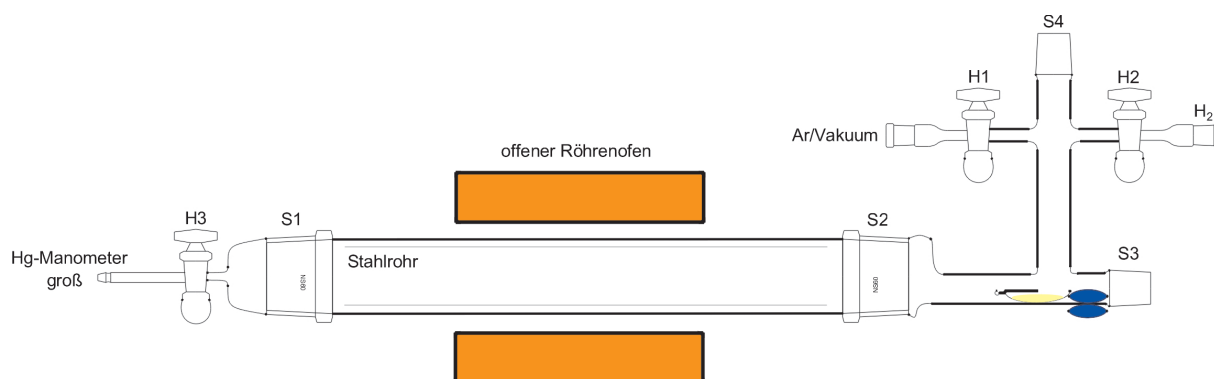


Abbildung 4: Hydrierapparatur

Die Bauteile der Hydrierapparatur sind im Einzelnen:

- Quarzrohr mit 60 mm Durchmesser und 420 mm Länge, an welchem an beiden Enden jeweils eine NS 60 Hülse angebracht ist.
- Kohlenstoffarmes Edelstahlrohr (Werkstoffnummer: 1.4301, „V2A“) mit 400 mm Länge und 50 mm Durchmesser.
- NS 60-Kappe aus Duranglas mit NS 19-Sackhahn, der das Quarzrohr nach links abschließt und durch einen 8 mm-PE-Schlauch mit einem großen Hg-Manometer verbunden ist.
- Auf beiden Seite offener Röhrenofen mit 220 mm Länge und einen für das Quarzrohr ausreichenden Durchmesser, der der Länge nach aufgeklappt werden kann.
- Ein speziell angefertigtes Verteilerstück aus Duranglas, mit dessen Hilfe Ar, H<sub>2</sub> oder Vakuum auf die Anlage gegeben werden kann und das Alkalimetall unbeschadet in das Schiffchen überführt werden kann. Links befindet sich eine NS 60-Hülse, die so an die restliche Apparatur angebracht ist, dass das Schiffchen in der aufgebauten Apparatur bei der Bewegung nach links keine merklichen Höhenunterschiede erfährt. Rechts und oben am Verteilerstück befinden sich jeweils ein NS 29-Kern und die Abzweigungen über die NS 19-Sackhähne enden jeweils in einer NS 14-Hülse.

- Edelstahlschiffchen (Werkstoffnummer: 1.4301, „V2A“), welches zur Hälfte abgedeckelt ist und an einem Ende über einen Haken verfügt. Die Bodenkannten sind abgerundet, damit Hindernisse leichter überwunden werden können.
- Ein Paar Zwitschermagnete<sup>3</sup> (oval, 45×60 mm)

Alle Teile lagen bei Versuchsbeginn sauber und trocken ohne weitere Bearbeitung vor. Sämtliche Schliffe und Hähne wurden mit K.W.S.-Schliff fett von VWR International gefettet.

Das Quarzrohr wurde mit 2 Klemmen so befestigt, dass es aus dem umgebenden Röhrenofen leicht herausgedreht werden konnte, sofern dieser aufgeklappt war. Das im Quarz enthaltene Stahlrohr wurde nicht weiter befestigt, es wurde nur mittig hineingeschoben. Dann wurde die NS 60-Kappe mit geöffneten Hahn links am Quarzrohr angebracht, mit einer NS 60 HWS-Klemme gesichert und das Hg-Manometer angeschlossen. Dann wurde das Verteilerstück auf der anderen Seite des Quarzrohres mit einer weiteren NS 60 HWS-Klemme montiert, so dass der Schliff S4 senkrecht nach oben stand. Das Stahlschiffchen wurde durch den Schliff S3 so hineingeschoben, dass der Haken nach links zeigte und der offene Teil direkt unter S4 lag. Rechts neben das Schiffchen wurde einer der Zwitschermagnete gelegt und der andere außen durch die magnetische Anziehungskraft angeheftet. Die Abgänge für die Gase/Vakuum wurden mit Hilfe von NS 14 Kern/Schlauchadaptern an die Vorratsflasche bzw. an die Schutzgasanlage angeschlossen. Der Schliff S3 wurde mit einer gewöhnlichen, der Schliff S4 mit einer Hakenkappe verschlossen und mit einer Gabelklemme gesichert.

Zur Herstellung einer inerten Atmosphäre wurde der gesamte Gasraum der Anlage bei geöffneten Hähnen H2 und H3 dreimal evakuiert und mit Argon geflutet, wobei während jeder Evakuierung der Teil der Apparatur zwischen S4 und dem Schiffchen mit der Gasbrennerflamme ausgeheizt wurde. Dann wurde bei strömendem Argon die Hakenkappe bei S4 vorsichtig geöffnet und abgenommen. Über dem dort ausströmendem Argon wurde die Spitze einer

---

<sup>3</sup>[www.supermagnete.com](http://www.supermagnete.com); der Name kommt daher, dass die Magnete periodisch aneinander schlagen, wenn sie eine Fingerbreite voneinander entfernt in die Luft geworfen werden. Dieses Aneinanderschlagen erinnert an ein *Zwitschern*.

Ampulle mit etwa 1 g des Alkalimetalls abgebrochen. Die Ampulle wurde in eine Drahtspirale eingehängt und die Drahtspirale wiederum in der Hakenkappe eingehängt. Dann wurde die Hakenkappe wieder langsam auf S4 aufgesetzt und vor dem endgültigen Verschließen noch 1 min mit Argon gespült. Darauf wurde zur Sicherheit die gesamte Anlage noch einmal evakuiert und mit Argon geflutet. Um das Alkalimetall in das Schiffchen zu überführen, wurde das Verteilerstück im Bereich der Ampulle vorsichtig von außen mit dem Heizgebläse erwärmt bis das Metall schmolz. Diese Schmelze wurde durch Anlegen eines leichten Vakuums tropfenweise auf das Schiffchen gesogen. Nachdem das Alkalimetall auf dem Schiffchen erstarrt war, wurde das Schiffchen mittels der beiden starken Zwischermagnete bis in die Mitte des Stahlrohres geschoben. Den Mittelpunkt des Rohres musste man abschätzen, da der Blick durch die gekrümmten Glasteile wegen der Lichtbrechung die Mitte nur sehr schwer erkennen ließ. Eine bessere Möglichkeit zur Abschätzung bietet sich, wenn man das Rohr bei der Herstellung innen von jeder Seite her genau bis zur Hälfte abdrehen lässt, so dass die Mitte innen optisch erkennbar ist. Danach wurde die leere Ampulle mitsamt des Drahtes und des inneren Magneten im Ar-Gegenstrom über S4 entfernt und die gesamte Apparatur noch einmal evakuiert und mit Argon geflutet. Nun konnte der Röhrenofen geschlossen und mit Ofenwolle abgedichtet werden.

Zu Beginn der Reaktion wurde die Apparatur nochmals evakuiert und dann bei geschlossenem Hahn H1 unter  $H_2$  gesetzt, bis in der Anlage ein Druck von etwa 660 mmHg herrschte.  $H_2$  blieb die ganze Reaktionszeit über offen, der Wasserstoff wurde über das Ventil am Druckminderer dosiert. Dann wurde der Ofen innerhalb von mindestens 3 Stunden auf 350°C aufgeheizt und dann jeweils in Halbtageschritten um 10°C erhöht, bis 390°C erreicht wurden. Wird der Ofen zu schnell aufgeheizt, so ist das Produkt mit Alkalimetalltröpfchen verunreinigt. Wird die Temperatur von 390°C nicht erreicht, so verläuft die Reaktion nur sehr langsam und meist unvollständig.

Entstehendes Reaktionsprodukt war beim Blick durch das Stahlrohr an den beiden kühlen Enden in Form von weißen Kristallnadeln deutlich zu erkennen, bis schließlich die ganze Querschnittsfläche des Rohres zugewachsen ist. Während der Reaktion wurde kein  $H_2$  mehr zugegeben, da das Ventil an der Vorratsflasche

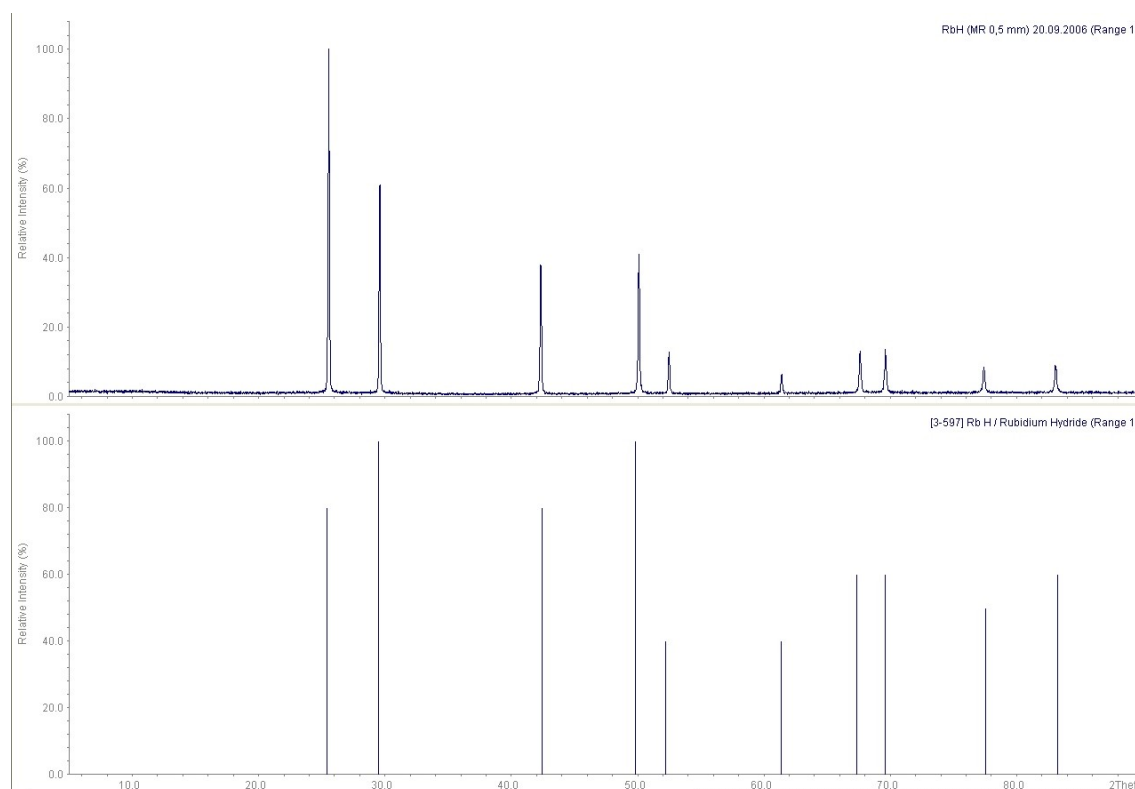
nicht ganz dicht war und sich der Verbrauch mit der Undichtigkeit etwa die Waage hielt. Deswegen war auch das Ende der Reaktion nicht am Druck zu erkennen. Bei einer Menge an Alkalimetall von etwa 1 g sollte auf der Temperaturstufe von 390°C mindestens sieben Tage gewartet werden.

Bei Reaktionsende wurde der Ofen innerhalb vier Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und die Apparatur wieder aus dem Ofen herausgedreht. H2 wurde geschlossen und die Zuleitung abmontiert, ebenso wurde mit H3 und dem Manometer verfahren. Der Gasraum wurde evakuiert, H1 geschlossen und die Zuleitung dazu zum Umbau ebenfalls entfernt. Dann wurde die gesamte Apparatur (S3 nach oben) vorsichtig in eine ausgepolsterte Schüssel gestellt, sodass das Schiffchen oder das Stahlrohr die Kappe bei S1 nicht zerschlägt. Anschließend wurde an H1 die Zuleitung wieder ordnungsgemäß angebracht und die Apparatur unter Argon gesetzt. Im Ar-Gegenstrom wurde S3 geöffnet und die NS29 Kappe durch einen vorher dreimal ausgeheizten, mit Argon gefluteten 500 mL-Zweihalskolben mit Hahn, an dem wahlweise Argon oder Vakuum eingestellt werden konnte, rasch ersetzt. Sofort darauf wurde H1 geschlossen und die Zuleitung abmontiert und die Apparatur über den Hahn des Zweihalskolbens evakuiert, mit Ar geflutet und abermals evakuiert.

Nun wurde die Apparatur so gedreht, dass S1 schräg nach oben zeigte, das Schiffchen dennoch nicht bis in den Rundkolben durchfiel, sondern bei S2 stehenblieb. Nach dem Fluten der Apparatur mit Ar wurde die Kappe bei S1 im Gegenstrom abgenommen und das Schiffchen mit einem langen Glasstab, an dessen Ende sich ein Haken befand, über S1 langsam herausgezogen. Anschließend wurde mit dem Glasstab das Produkt durch S2 und S3 in den Rundkolben geschoben. Danach wurden sukzessive das Quarzrohr, das Stahlrohr und das Verteilerstück entfernt und der Rundkolben mit einem Glasstopfen verschlossen. Schließlich wurde der Kolben zum Einschleusen in den Handschuhkasten evakuiert und die Zuleitung abmontiert.

Im Handschuhkasten wurde das Produkt in ein mit Aluminiumfolie umwickeltes Präparateglas gefüllt.

Bei RbH handelt es sich um weiße watteartige, hygroskopische Substanz, wie von ZINTL und HARDER beschrieben. [49] Sie neigt unter inerter Atmosphäre noch vor dem Erreichen des Schmelzpunktes zum Zerfall in die Elemente und reagiert mit Wasser heftig unter violetter Flammenerscheinung und dumpfem Knall. Um die Identität des Rubidiumhydrids zu überprüfen, wurde ein Pulverdiffraktogramm mit Hilfe eines Markröhrchens ( $\varnothing$  0,5 mm) aufgenommen und mit den Filmaufnahmen von ZINTL et al. verglichen (siehe Abb.5). [49]



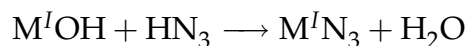
**Abbildung 5:** Vergleich Pulveraufnahme von RbH (oben) mit Filmaufnahme der Erstdarstellung (unten)

Der Vergleich der beiden Spektren räumt nahezu jeglichen Zweifel über die Identität des RbH aus. Die unterschiedlichen Intensitäten lassen sich dadurch erklären, dass die Intensitäten von Filmaufnahmen nur durch Referenzaufnahmen bekannter Proben mit dem Auge abgeschätzt werden können.

Beim Verreiben des RbH war das Pulver deutlich violett gefärbt, vermutlich von Verunreinigungen von elementarem Rb.

### 3.1.3 Darstellung von $\text{KN}_3$ und $\text{RbN}_3$

Die Azide der schwereren Alkalimetalle wurden durch Neutralisation der entsprechenden wässrigen Hydroxidlösung mit einer wässrigen  $\text{HN}_3$ -Lösung nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt: [37]



*Sicherheitshinweis:* Wegen der außerordentlichen Explosivität des reinen Hydrogenazids ist es ratsam, nur mit Lösungen zu arbeiten, die bei nicht zu hohen Konzentrationen gefahrlos zu handhaben sind. Sämtliche Arbeiten mit  $\text{HN}_3$  sind aufgrund dessen hoher Giftigkeit im Abzug durchzuführen. Auch in verdünnter wässriger Lösung besitzt  $\text{HN}_3$  einen ausreichend hohen Dampfdruck, um bereits unterhalb der Geruchsschwelle Nasendruck, Schwindel und Übelkeit zu verursachen!

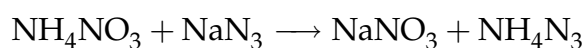
Zunächst musste aus kommerziell erhältlichem  $\text{NaN}_3$  (>99%, MERCK) durch Kationenaustausch eine wässrige  $\text{HN}_3$ -Lösung hergestellt werden. Dazu wurde eine herkömmliche Chromatographiesäule mit Glasfritte (Innendurchmesser: 1,5 cm, Länge: 30 cm, Volumen: 44 mL) mit Ionenaustauscher I (stark saurer Kationenaustauscher,  $\text{H}^+$ -Form, MERCK, Austauschkapazität  $\geq 1,7 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$ ) befüllt, sodass die Säule eine Austauschkapazität von mindestens 90 mmol hatte. Durch diese Säule wurde eine Lösung von 5,2 g (80 mmol)  $\text{NaN}_3$  in 100 mL Wasser geschickt und zusätzlich mit einigen mL Wasser nachgespült, sodass eine wässrige Lösung mit etwa 80 mmol  $\text{HN}_3$  entstanden ist. Da für die Herstellung aller Azide größere Mengen an  $\text{HN}_3$ -Lösung benötigt wurden, wurde der Vorgang mehrmals wiederholt, wobei zwischen den einzelnen Durchgängen die Säule zur Regeneration wieder mit Protonen beladen werden musste. Dazu wurde die Säule mit 100 mL einer  $3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  Salzsäure behandelt und anschließend so lange mit Wasser gespült, bis das Waschwasser neutral reagierte.

Eine wässrige Lösung von 80 mmol Alkalihydroxid in 100 mL Wasser wurden mit dieser  $\text{HN}_3$ -Lösung bis zur Entfärbung von Phenolphthalein versetzt und dann im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, bis kein Wasser mehr aus der Lösung verdampft. Danach wurde mit wenigen Tropfen  $\text{HN}_3$ -Lösung angesäuert und mit dem doppelten Volumen Ethanol versetzt. Nach Abkühlung auf  $0^\circ\text{C}$  wurde das Kristallisat auf

einer Glasfritte mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Exsiccator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.

#### 3.1.4 Darstellung von $\text{NH}_4\text{N}_3$

Ammoniumazid  $\text{NH}_4\text{N}_3$  wurde nach Frierson [50] durch eine Metathesereaktion von Natriumazid (MERCK, >99%) und Ammoniumnitrat in einer Sublimationsapparatur dargestellt.



Dazu wurde eine Sublimationsapparatur mit einem Gemenge aus 6 g (75 mmol)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und 5 g (77 mmol)  $\text{NaN}_3$  befüllt und im statischen Vakuum auf 200 °C aufgeheizt. Bei erhöhter Temperatur bildet sich am Kühlfinger bald ein weißer Belag und schließlich eine weiße Salzhülle aus  $\text{NH}_4\text{N}_3$  (Ausbeute 4,2 g/93%).

## 3.2 Ammoniakate der Alkalimetallamide

### 3.2.1 Einleitung

Auf der Grundlage von tensiometrischen Messungen an verschiedenen Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak postulierten JUZA und MEHNE, dass vom Kaliumamid zwei unterschiedliche Ammoniakate mit  $\text{KNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  existieren sollen. Von den schwereren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium sollten lediglich die Monoammoniakate darstellbar sein, während von den leichteren Alkalimetallen Natrium und Lithium keine Amid-Ammoniakate darstellbar sein sollten. [51] Erst 40 Jahre später konnten Kristallstrukturen des  $\text{CsNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  und des  $\text{KNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  [52] gefolgt von  $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  [53] ermittelt werden, wobei angemerkt werden sollte, dass in der Kristallstrukturmessung von  $\text{KNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  die Positionen der Wasserstoffatome nicht ermittelt werden konnten. Von  $\text{RbNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  konnten bis dato keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse synthetisiert werden, lediglich die solvatreien Modifikationen des Rubidiumamids sind gut charakterisiert. [54–56] Das nun ausführlich erklärte  $\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$  besitzt somit im Hinblick auf die Ergebnisse von JUZA eine überraschende Zusammensetzung vom Amid zum Ammoniak im Verhältnis 3:2.

### 3.2.2 Rubidiumamid-Ammoniakat (3/2)

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

$\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$  wurde durch die Ammonolyse von 2,4 g  $\text{RbH}$  in flüssigem Ammoniak dargestellt. Ungefähr 20 mL trockenes Ammoniak wurden in ein Schlenk-Gefäß bei  $-78^\circ\text{C}$  einkondensiert, wobei zuallererst gasförmiger Wasserstoff und dann eine farblose Lösung von Rubidiumamid entstand. Um das verbleibende ungelöste Rubidiumamid zu lösen, wurde der Ansatz bei  $-38^\circ\text{C}$  gelagert, um danach bei  $-76^\circ\text{C}$  die Kristallisation einzuleiten. Da auch nach zwei Monaten keine Kristalle unter der farblosen Lösung erkennbar waren, wurde das Volumen des Lösungsmittels auf etwa die Hälfte eingeengt. Am nächsten Tag konnten bereits farblose würfelförmige Kristalle beobachtet werden, von denen ein Geeigneter der Einkristallstrukturanalyse zugeführt wurde.

Bemerkenswert ist in dem Zusammenhang, dass JUZA über die Bildung von



Rubidiumamid aus elementarem Rubidium in flüssigem Ammoniak bei 0 °C in Anwesenheit eines Platinkatalysators innerhalb einer Stunde Reaktionszeit berichtete. Zwischen –78 °C und –33 °C konnten wir ausgehend von elementarem Rubidium und Platin in flüssigem Ammoniak kein Rubidiumamid durch Oxidation des Rubidiums erhalten. Auch nach 14 Monaten Lagerzeit war die Lösung immer noch tiefblau und kein merklicher Wasserstoffdruck war entstanden.

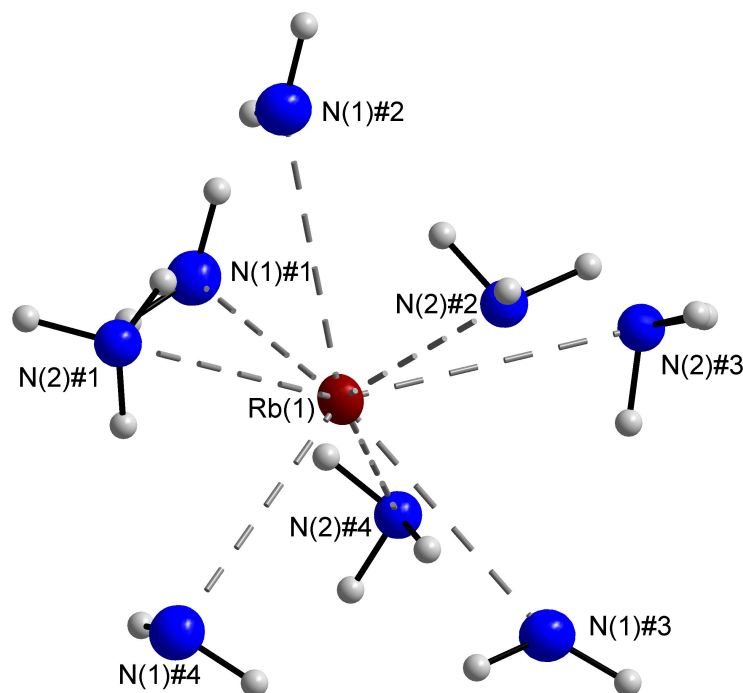
Summenformel	Rb <sub>3</sub> N <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0,2 × 0,2 × 0,2
$\varphi$ -Inkrement/°	1,4
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	3
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	I <sub>2</sub> 3
$a/\text{\AA}$	10,0490(12)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	1014,8(2)
Z	4
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	89,19
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	2,216
F (000)	632
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	14,350
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/°	2,87 bis 25,48
Gesamtzahl der Reflexe	8540
symmetrieunabhängige Reflexe	324
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	284
Parameter	19
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,03488
$R_1$ (alle Daten)	0,0308
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0226
$wR_2$ (alle Daten)	0,0562
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0551
GooF	0,970
Flack-x-Parameter	–0,06(9)
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,449
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	–1,056

**Tabelle 1:** Einkristallstrukturdaten von  $\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$

### Strukturbeschreibung und Diskussion

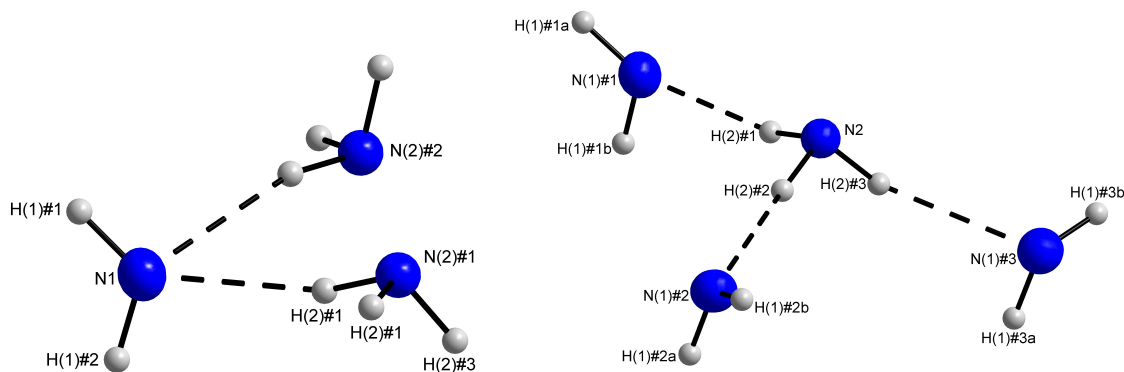
Die asymmetrische Einheit dieser Struktur enthält ein Rubidiumkation Rb(1) und ein Amid-Stickstoffatom N(1), beide auf der Wyckoff-Lage 12b (2..), und ein Ammoniakmolekül mit N(2) auf der Position 8a (.3.). Die symmetrieunabhängigen Wasserstoffatome des Amidions H(1) und des Ammoniakmoleküls H(2) besetzen die allgemeine Lage 24c (1). Das Rubidiumion wird koordiniert durch vier sym-

metrieäquivalente Amidionen im Abstand von 3,133(2) bzw. 3,151(5) Å. Zusätzlich sind daran vier symmetrieäquivalente Ammoniakmoleküle im Abstand von 3,163(6) bzw. 3,519(6) Å gebunden. Der Koordinationspolyeder erinnert entfernt an ein sphärisches Bisphenoid (siehe Abb. 6).



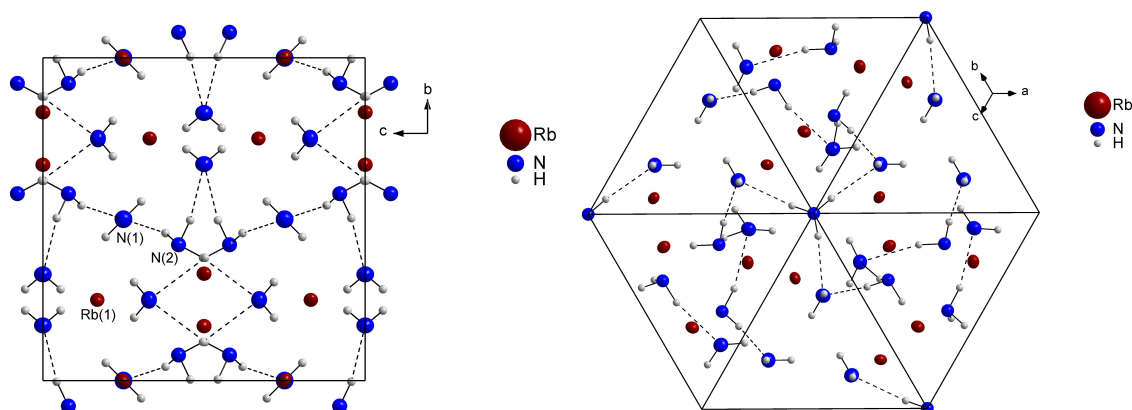
**Abbildung 6:** Koordinationssphäre des Rubidium-Kations Rb(1).

Das Amidion mit seinen zwei symmetrieäquivalenten Wasserstoffatomen H(1)#1 und H(1)#2 im Abstand von 0,9(1) Å wird als Akzeptor von zwei symmetrieäquivalenten Ammoniakmolekülen über H-Brücken koordiniert. Aus der Sicht des Ammoniakmoleküls bildet dieses wiederum drei Wasserstoffbrückenbindungen über seine drei äquivalenten Wasserstoffatome H(2)#1, H(2)#2 und H(2)#3 im Abstand von 0,935(6) Å zu symmetrieäquivalenten Amidionen aus (siehe Abb.7).



**Abbildung 7:** Die Wasserstoffbrückenbindungen des Amid-Anions und des Ammoniakmoleküls.

Bei Betrachtung der gesamten Elementarzelle entlang (100) bzw. (111) stellt sich die Kristallstruktur als dreidimensionales Netzwerk von abwechselnd Amidionen und Ammoniakmolekülen dar, die über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind und dabei Rubidium-Kationen koordinieren (Abb. 8).



**Abbildung 8:** Dreidimensionales Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen, Blick entlang (100) und (111).

Aufgrund der relativ hohen Raumgruppensymmetrie gibt es nur eine Art von Wasserstoffbrückenbindung in dieser Verbindung mit einem  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstand von  $2,230(7) \text{ \AA}$  (18,9% Verkürzung ggü. Summe der vdW-Radien) und einem  $\text{D-H} \cdots \text{A}$ -Winkel von  $165,7(4)^\circ$ . Verglichen mit  $\text{KNH}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  und  $\text{CsNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ , welche einen minimalen  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstand von  $2,39(2) \text{ \AA}$  bzw.  $2,33(5) \text{ \AA}$  besitzen, scheint es sich in dieser Verbindung um das Amid-Ammoniakat mit der stärksten H-Brücke zu handeln.

### 3.2.3 Ausblick

Aufgrund der Tatsache, dass zwar ein neues, aber nicht erwartetes Ammoniakat des Rubidiumamids gefunden wurde, stellt sich immer noch die Frage, ob denn auch ein Rubidiumamid-Monoammoniakat kristallografisch charakterisierbar ist. So müsste versucht werden, aus einer  $\text{RbNH}_2$ -Lösung in flüssigem Ammoniak nahe beim Siedepunkt Kristalle zu isolieren und diese zu untersuchen.

Weiterhin sollte das  $\text{KNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  neu vermessen werden, um die Lagen der Wasserstoffatome zu bestimmen. In dieser Struktur wurde ein D–A-Abstand zwischen zwei Stickstoffatomen von 2,602(5) Å publiziert. Dies ist mehr als auffällig, da alle weiteren N–N-Abstände in dieser Verbindung größer als 3,74 Å sind. Es müsste geklärt werden, ob es sich nicht vielmehr um ein Hydroxid-Ammoniakat handelt. Dieses könnte auch dadurch erfolgen, dass man etwa KH mit  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 1:1 in flüssigem Ammoniak umsetzt. Diese Umsetzung der Hydride mit den Hydroxid-Monohydraten bietet sich ebenso bei den anderen, v.a. den schwereren Alkalimetallen an, [52] sodass durch diesen Syntheseansatz interessante Verbindungen zu erwarten sind.

### 3.3 Azide von Alkalimetallen

#### 3.3.1 Einleitung

Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$  erregte seit ihrer Entdeckung aufgrund des, nach elementarem Stickstoff, höchsten Massenanteils an Stickstoff einer chemischen Substanz großes Interesse bei den Chemikern. [57] Bereits 1866 gelang es GRIESS, mit Phenylazid das erste Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure zu isolieren. [58] Spätestens mit der Entdeckung von  $\text{NaN}_3$  als deren erstes anorganisches Salz und der Darstellung einer wässrigen Lösung der entsprechenden Säure durch CURTIUS [59–61] wurde die Struktur von  $\text{HN}_3$  Gegenstand zahlreicher Diskussionen und Untersuchungen, da das Wasserstoff-Stickstoff-Verhältnis von 1 : 3 mit dem damaligen Verständnis von Wertigkeit nicht in Einklang zu bringen schien. Schon sehr bald wurde der potentiell explosive Charakter der Stoffklasse der Azide erkannt, der bisweilen während der Untersuchungen den Experimentatoren ernsthafte Verletzungen zufügte. [62] Ebenso konnte bezüglich des Azidions ein den Halogenidionen ähnliches Reaktionsverhalten (Pseudohalogenid) erkannt werden, was in zahlreichen Versuchen zur Darstellung des entsprechenden Pseudohalogens  $(\text{N}_3)_2$  mündete, welche jedoch allesamt erfolglos zugunsten der Bildung von äußerst stabilem  $\text{N}_2$  verliefen. [63–68]

In diesem Kapitel sollen neben reinen Alkalimetallazid-Ammoniakaten auch solche vorgestellt werden, in denen das Alkalimetallkation durch 18-Krone-6 komplexiert ist. Eine erste umfassende Untersuchung kronenetherkomplexierter Alkalimetallazide wurde erst vor wenigen Jahren durch DYKE et al. angestellt. [69] Die Autoren erhielten dabei Komplexsalze, die z.T. Lösungsmittelmoleküle in Form von Wasser oder Methanol enthielten, und stellten darüber hinaus quantenchemische Berechnungen zur Strukturoptimierung an. Alkalimetallazide sind im allgemeinen deutlich stabiler als die entsprechenden Azide von Übergangsmetallen [70], von denen einige im darauffolgenden Abschnitt erörtert werden.

#### 3.3.2 Natriumazid-Ammoniakat (1/5)

Natriumazid stellt das erste synthetisierte Metallazid dar [59] und ist heute wohl die üblichste Handelsform anorganischer Azide. KAWAKAMI und MOROTO stellten Untersuchungen bezüglich der Löslichkeit von  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem Ammoniak

in Abhängigkeit von zusätzlich vorhandenem  $\text{NaN}_3$  an. Dabei untersuchten sie die Amminbildung von  $\text{NaN}_3$  in flüssigem Ammoniak und postulierten unterhalb  $-27,3^\circ\text{C}$  die Existenz eines Hexaammins, welches über  $-27,3^\circ\text{C}$  direkt in das solvatreie Salz übergeht. [71] Ausgehend davon, dass Substanzen, welche in flüssigem Ammoniak Ammoniakate mit unterschiedlicher Anzahl der Ammoniakmoleküle bilden, umso mehr Ammoniak aufnehmen, je niedriger die Reaktionstemperaturen sind, kann man mit dem bei  $-76^\circ\text{C}$  neu erhaltenen Pentaammin des Natriumazids den Befund der japanischen Arbeitsgruppe nicht unterstützen.

Im Gegensatz zu wasserfreiem  $\text{NaN}_3$ , welches durch Kristallisation von  $\text{NaN}_3$  aus einer wässrigen Lösung erhalten wird, entsteht bei Anwesenheit von 15-Krone-5 das analoge Monohydrat. [69] Der entsprechende Versuch in flüssigem Ammoniak steht noch aus.

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

Auf 3,46 g  $\text{NaN}_3$  (>99%, MERCK) ohne weitere Behandlung wurden in einem Schlenkgefäß etwa 10 mL Ammoniak bei  $-78^\circ\text{C}$  aufkondensiert und einen Monat bei  $-38^\circ\text{C}$  gelagert, wobei eine klare farblose Lösung ohne Bodenkörper entstanden ist. Nach einigen Wochen bei  $-76^\circ\text{C}$  sind viele große farblose, prismatische Kristalle gewachsen, von denen ein ausreichend kleiner der Einkristallstrukturanalyse zugeführt wurde.

Summenformel	H <sub>15</sub> N <sub>8</sub> Na
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0,2 × 0,3 × 0,4
$\varphi$ -Inkrement/°	0,8
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	2,5
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
$a/\text{\AA}$	13,641(3)
$b/\text{\AA}$	5,6880(11)
$c/\text{\AA}$	13,636(3)
$\beta/^\circ$	116,03(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	950,7(3)
Z	4
M/ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	150,19
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,049
F (000)	328
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/mm <sup>-1</sup>	0,119
Absorptionskorrektur	keine
$\theta$ -Bereich/°	3,32 bis 25,44
Gesamtzahl der Reflexe	8622
symmetrieunabhängige Reflexe	865
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	832
Parameter	69
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	n/a
$R_1$ (alle Daten)	0,0239
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0230
$wR_2$ (alle Daten)	0,0721
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0717
GooF	1,122
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,190
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,110

Tabelle 2: Einkristallstrukturdaten von NaN<sub>3</sub> · 5 NH<sub>3</sub>

Die Lösung und Verfeinerung des offensichtlich guten Datensatzes schien zuerst mit einer orthorhombischen Elementarzelle in der Raumgruppe *Cmma* gut zu funktionieren. Allerdings konnte der  $wR_2$ -Wert nicht unter 20% gesenkt werden, obwohl es sich hier um sehr leichte Elemente handelt. Weiterhin wiesen die Natriumatome in der Strukturverfeinerung außerordentlich hohe Auslenkungsparameter in  $c$ -Richtung auf. Deshalb wurde der Datensatz anhand einer kleineren Elementarzelle mit niedrigerer Symmetrie integriert und mit dem Programm TWINROT MAT des Paketes PLATON auf Verzwillingung überprüft, wobei bezüglich der kleineren Zelle ein Zwilling mit der Zwillingsmatrix

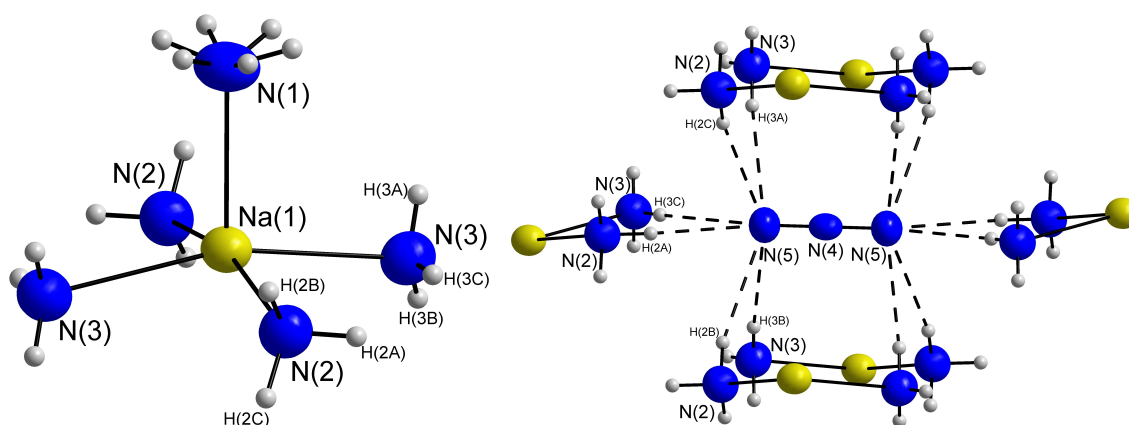
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

gefunden wurde. Diese Matrix entspricht anschaulich einer Spiegelung an der  $ac$ -Ebene. Mit TWINROT MAT wurde eine hklf5-Datei erzeugt, mit Hilfe derer die

Strukturlösung und -verfeinerung mit den in der Tabelle 2 angegebenen Werten gelingt. Die Zwillingsbildung wird sicherlich durch die Tatsache begünstigt, dass die  $a$ - und die  $c$ -Achse ähnlich lang sind. Auf eine Absorptionskorrektur wurde aufgrund des Zwillings verzichtet.

#### Strukturbeschreibung und Diskussion

In dieser Struktur befindet sich lediglich ein symmetrieunabhängiges Natriumatom Na(1) auf der zweizähligen Wyckoff-Position  $4e$  (.2.), welches von fünf Ammoniakmolekülen koordiniert wird. Das Ammoniakmolekül N(1) im Abstand von 2,4795(13) Å befindet sich ebenfalls auf der  $4e$ -Lage, so dass dessen Wasserstoffatome fehlgeordnet sein müssen, welche anhand eines Reitermodells angefügt wurden. Die Ammoniakmoleküle N(2) und N(3) auf den allgemeinen Lagen  $8f$  (1) im Abstand von 2,5024 Å bzw. 2,5049 Å vervollständigen durch Anwendung der zweizähligen Drehachse durch Na(1) und N(1) die fünfzählige Koordination des Natriumatoms (siehe Abb. 9, links). Betrachtet man den Koordinationspolyeder des Na(1), so erhält man eine vierseitige Pyramide mit nahezu rechteckiger Grundfläche bestehend aus N(2)- und N(3)-Lagen mit N(4) an der Spitze und Na(1) leicht aus der Grundfläche in die Pyramide ausgelenkt.



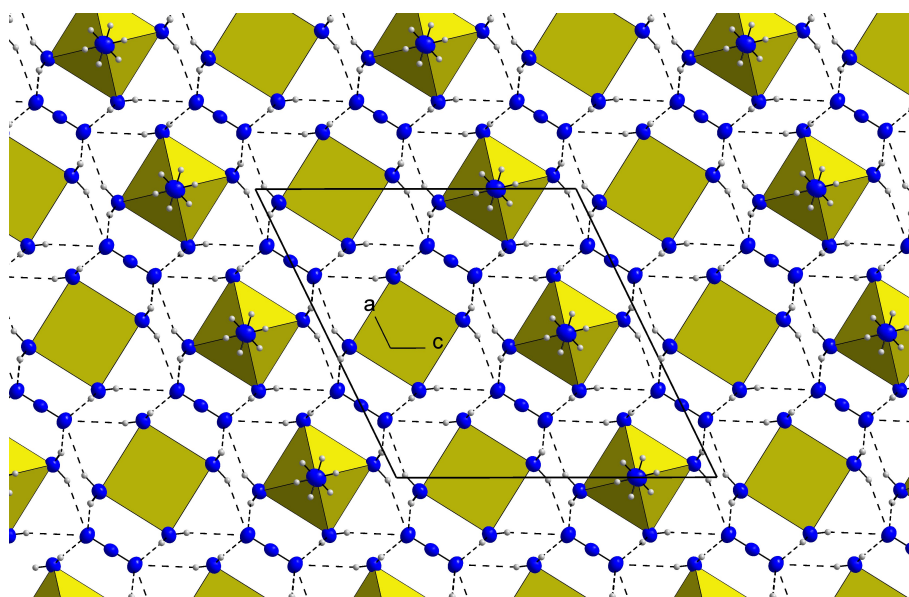
**Abbildung 9:** Koordinationsphäre des Natrium-Kations und des Azidions.

Das Azidion stellt das Gegenion zum Natriumion dar. Es befindet sich mit seinem zentralen Stickstoffatom N(4) auf der inversionssymmetrischen Lage  $4d$  ( $-1$ ). Durch Anwendung der Inversion auf das Stickstoffatom N(5) auf der allgemei-



nen Lage 8f erhält N(4) seine korrekte Koordinationszahl. Aufgrund der speziellen Lage von N(4) besitzt das Azidion einen N–N–N-Winkel von  $180^\circ$  und gleiche N–N-Bindungsabstände von  $1,1901(7) \text{ \AA}$ . Dieses Azidion ist gleichzeitig der einzige Wasserstoffbrückenakzeptor in dieser Verbindung. Die Ammoniakmoleküle N(2) und N(3) fungieren dabei als Donor, N(1) bildet keine Wasserstoffbrücken aus. Jedes endständige Stickstoffatom eines Azidions tritt als Akzeptor eines vollständigen Satzes symmetrieunabhängiger Wasserstoffatome auf, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden (siehe Abb. 9, rechts). Dabei werden Verkürzungen des  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstands im Vergleich zur Summe der van der Waals-Radien von 5,4 bis 9,9% und D–H  $\cdots$  A-Winkelabweichungen von  $4,5$  bis  $22,7^\circ$  auf, wobei bemerkenswert ist, dass die stärkste Verkürzung die größte Winkelabweichung besitzt.

Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind für den dreidimensionalen Aufbau der Kristallstruktur von entscheidender Bedeutung, denn entlang der kristallografischen  $b$ -Achse verlaufen Stapel von gleichgerichteten Natriumpentaammin-Polyedern mit der Spitze entweder parallel oder antiparallel zu  $b$ , die durch Azidionen, ausgerichtet entlang  $(10\bar{1})$ , unter Ausbildung von H-Brücken zusammengehalten werden (Abb. 10).



**Abbildung 10:** Elementarzelle von  $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , Blick entlang  $b$ -Achse, Na-Ionen sind als gelbe Polyeder dargestellt.

### 3.3.3 Kalium(18-krone-6)azid-Ammoniakat (1/1)

Nach unserem Kenntnisstand wurde Kaliumazid bisher noch nicht dahingehend untersucht, ob es in flüssigem Ammoniak in der Lage ist, Solvatkristalle zu bilden. Bei Anwesenheit von Kronenether im Reaktionsgemisch ist  $\text{KN}_3$  in der Lage, ein Monoammoniakat zu bilden, wobei das Kaliumion neben einem Azidion und einem Ammoniakmolekül zusätzlich durch ein Kronenethermolekül koordiniert ist. Die wasseranaloge Verbindung  $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist bekannt. [72]

Zur Darstellung von  $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  wurden äquimolare Mengen an  $\text{KN}_3$  (1 g, 11,9 mmol) und 18-Krone-6 (3,14 g, 11,9 mmol) in einem Schlenkgefäß in flüssigem Ammoniak bei  $-38^\circ\text{C}$  gelöst und bei  $-76^\circ\text{C}$  auskristallisiert, wobei nach drei Wochen auf viel weißem Bodensatz große farblose Kristalle größer als 1 mm gewachsen sind. Von einem passenden Kristall wurde ein kleiner Splitter abgebrochen und der Einkristallstrukturanalyse zugeführt.

Summenformel	$C_{12}H_{27}KN_4O_6$
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0,2 \times 0,3 \times 0,4$
$\varphi$ -Inkrement/°	2,0
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	4
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/Å	7,9698(16)
b/Å	9,911(2)
c/Å	11,639(2)
$\alpha$ /°	88,69(3)
$\beta$ /°	89,12(3)
$\gamma$ /°	78,35(3)
Volumen/Å <sup>3</sup>	900,1(3)
Z	2
M/ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	362,48
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,337
F (000)	388
$\mu$ (MoK $\alpha$ )/mm <sup>-1</sup>	0,328
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/°	2,10 bis 25,54
Gesamtzahl der Reflexe	9068
symmetrieunabhängige Reflexe	3121
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2199
Parameter	316
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	n/a
$R_1$ (alle Daten)	0,0415
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0265
$wR_2$ (alle Daten)	0,0593
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0576
GooF	0,785
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,219
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,144

Tabelle 3: Einkristallstrukturdaten von  $K(18\text{kronen}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ *Strukturbeschreibung und Diskussion*

Alle Atome dieser Verbindung befinden sich auf der allgemeinen Lage  $2i$ . Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält ein Kalium-Kation K(1), welches in ein Kronenethermolekül durch Sechsfachkoordination durch die Sauerstoffatome O(1) bis O(6) eingebettet ist und leicht aus dem Zentrum des Kronenethers ausgelenkt ist, so dass eine konkave und eine konvexe Seite des Kalium-Kronenether-Komplexes entsteht. Auf der konvexen Seite wird das Kalium von einem Azid-Anion über N(3) koordiniert. Das Ammoniakmolekül N(1) auf der konkaven Seite erhöht die Koordinationszahl des Kaliums auf 8 (siehe Abb. 11). Die Anordnung der Liganden um das Kaliumion unterscheidet sich deutlich von der in  $K(18\text{kronen}6)\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dort wird zwar jedes Kaliumatom ebenfalls von je einem

Azidion und einem Lösungsmittelmolekül koordiniert, allerdings findet dieses auf der gleichen Seite des Kronenethermoleküls statt. [72]

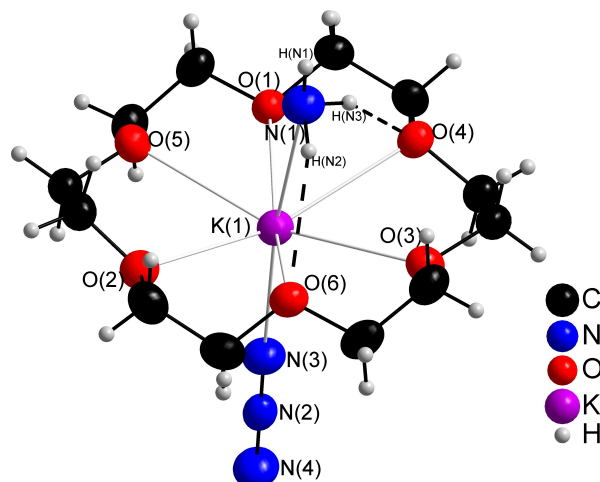


Abbildung 11: Asymmetrische Einheit von  $\text{K(18kronen6)N}_3 \cdot \text{NH}_3$ .

Dabei ist bemerkenswert, dass das Ammoniakmolekül nicht mit dem freien Elektronenpaar auf das Kalium-Kation hinzeigt, sondern aufgrund der Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken mit den Wasserstoffatomen H(N3) und H(N2) zu den Sauerstoffatomen O(4) und O(6) des Kronenethermoleküls deutlich verkippt ist. Bei dieser Verbindung findet im Gegensatz zum vorherigen  $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  Ionenpaarbildung zwischen dem Alkalimetallkation und dem Azid-Anion statt. Das dritte Wasserstoffatom H(N1) am Ammoniakmolekül bildet eine Wasserstoffbrücke zum nächsten Azidion mit seinem endständigen Stickstoffatom N(4), so dass sich eine unendliche Kette von komplexierten Kaliumionen in Richtung  $(1\bar{1}0)$  ausbildet (siehe Abb. 12).

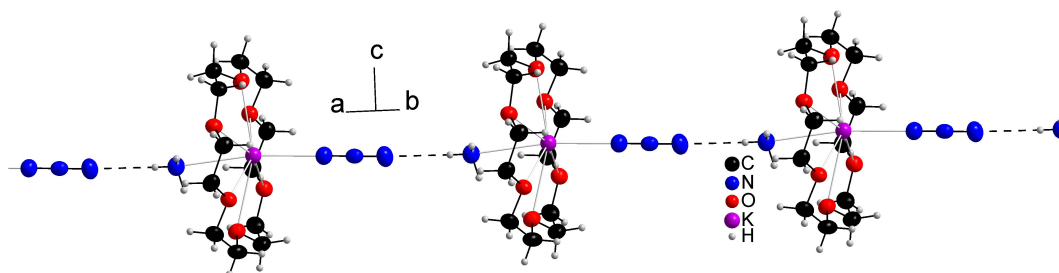
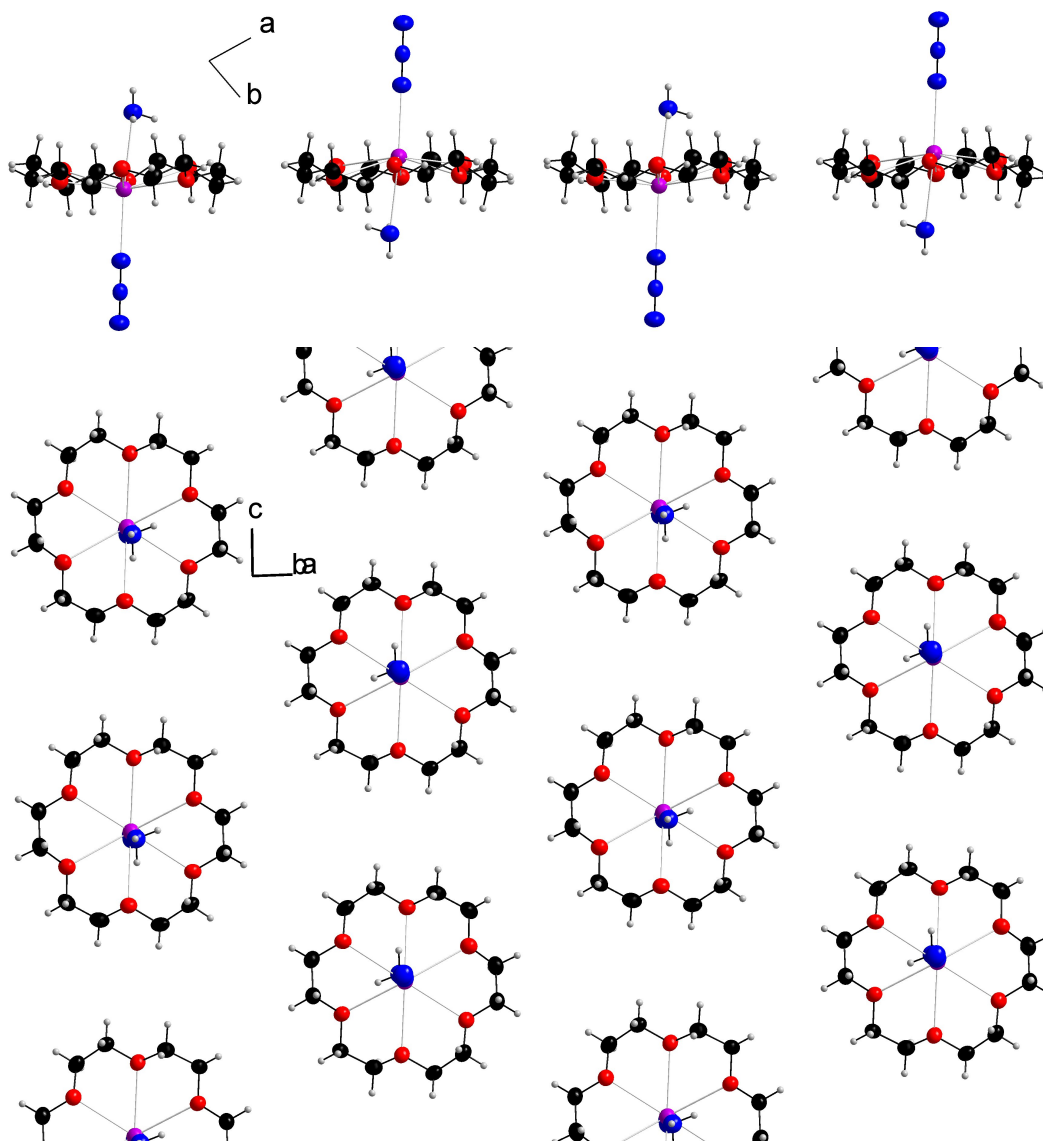


Abbildung 12: Unendliche Kette von  $\text{K(18kronen6)N}_3 \cdot \text{NH}_3$ , verbunden durch Wasserstoffbrückenbindungen.

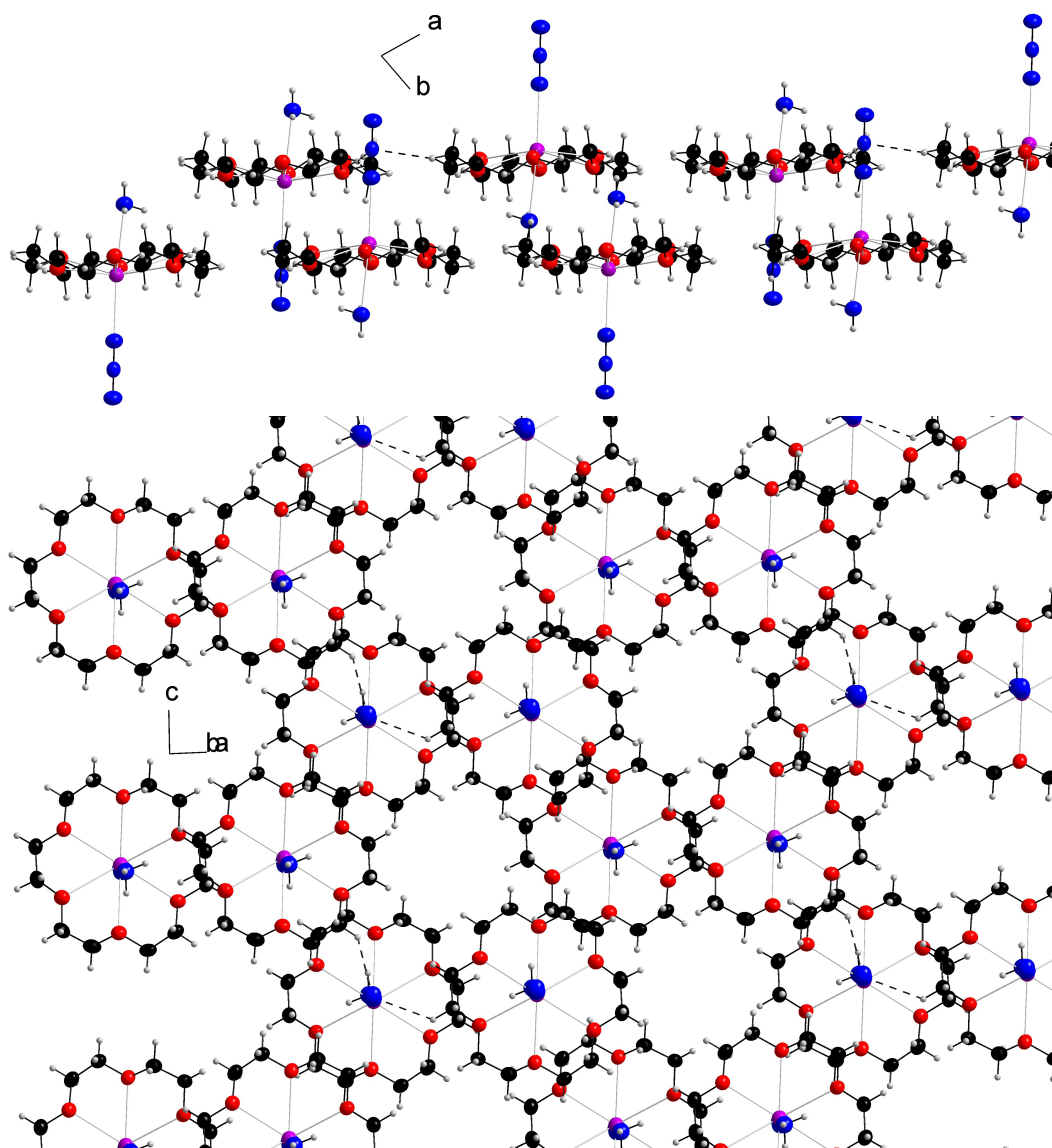
Da so eine Kette sowohl schmale als auch breite Abschnitte besitzt, liegt nahe, dass mehrere Ketten so gepackt sind, dass jeweils schmale und breite Abschnitte benachbarter Ketten auf Lücke stehen. Da sich dieses Packungsmuster nicht trivial erklären lässt, muss an dieser Stelle ein wenig ausgeholt werden. Den nachvollziehbarsten Einstieg findet man, indem man sich nur Kronenether-Komplexe herausnimmt, die beim Blick entlang der  $c$ -Achse alle in einer Ebene liegen. Abb. 13 zeigt diese Ebene entlang  $c$  senkrecht zur Papierebene (oben) und als Draufsicht in der Papierebene (unten).



**Abbildung 13:** Kronenether-Komplexe einer Ebene, oben Blick parallel zur Ebene entlang  $c$ , unten Ebene um ca.  $90^\circ$  zum Betrachter hin gedreht.

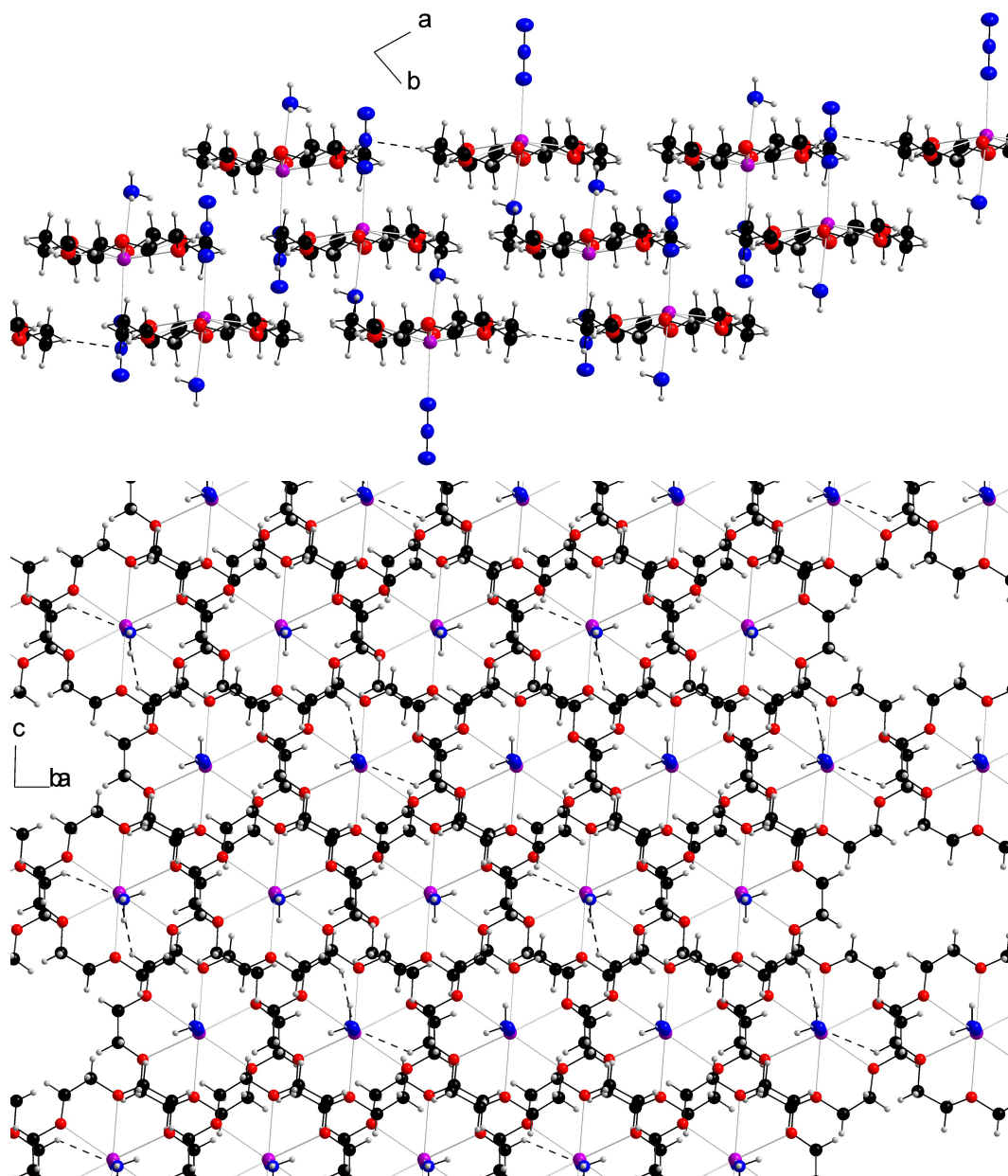
Die Anordnung der Kronenethermoleküle in dieser Ebene erinnert stark an

die A-Schicht einer dichtesten Kugelpackung. Als nächstes werden diejenigen Kronenether-Komplexe hinzugefügt, die über der ersten Ebene die nächste Ebene bilden (Abb. 14, oben). Blickt man senkrecht auf die beiden Kronenetherebenen, so stellt man fest, dass im Vergleich zu Abb. 13 (oben) die neuen Kronenetherkomplexe jeden zweiten Zwickel der A-Schicht im Sinne einer B-Schicht einer kubisch dichtesten Kugelpackung besetzen (Abb. 14, unten).



**Abbildung 14:** Kronenether-Komplexe aus zwei benachbarten Ebenen, oben Blick parallel zur Ebene entlang  $c$ , unten Ebene um ca.  $90^\circ$  zum Betrachter hin gedreht.

Hier lässt sich gewiss schon erahnen, wie weitere Kronenetherkomplexe angeordnet sind. Es werden nun jene hinzugefügt, die sich unter der ersten Ebene befinden (siehe Abb. 15, oben).



**Abbildung 15:** Kronenether-Komplexe aus drei benachbarten Ebenen, oben Blick parallel zur Ebene entlang  $c$ , unten Ebene um ca.  $90^\circ$  zum Betrachter hin gedreht.

In Abb. 15 (unten) ist erkennbar, dass die neu hinzugekommene Ebene von Kronenetherkomplexen so liegt, dass sich die einzelnen Kronenetherkomplexe sowohl über Lücken der Schicht A als auch der Schicht B befinden und damit eine Schicht C bilden. Würde man in Abb. 15 (oben) weitere Ebenen von Kronenethermolekülen anfügen, so wären diese als Bestandteil einer Kette mit Kronenethermolekülen bereits vorhandener Ebenen verbunden. Dadurch resultiert eine Stapelfolge ABC, die mit der einer kubisch dichtesten Kugelpackung vergleichbar ist.

### 3.3.4 Rubidium(18-krone-6)azid-Ammoniakat (1/3)

Ebenso wie  $\text{NaN}_3$  und  $\text{KN}_3$  sollte auch  $\text{RbN}_3$  auf Ammoniakatbildung in flüssigem Ammoniak hin untersucht werden. Im Falle einer Umkristallisation von  $\text{RbN}_3$  ohne Kronenether konnten jedoch nur sehr schlechte farblose Kristalle erhalten werden, anhand derer zumindest mit Hilfe der Orientierungsaufnahmen die Zellparameter bestimmt werden konnten. Aufgrund der auffallenden Ähnlichkeit der Zellparameter mit den von U. MÜLLER verfeinerten Kristallstrukturdaten der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation von  $\text{RbN}_3$  [73] wird davon ausgegangen, dass keine Aufnahme von Ammoniakmolekülen in das Salzgerüst erfolgt war. Bietet man dem System jedoch zusätzlich 18-Krone-6 an, so können Kristalle des ammoniakhaltigen Rubidiumazids  $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  erhalten werden.

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

Zur Darstellung von  $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  wurden 1,45 g (11,4 mmol)  $\text{RbN}_3$  mit der äquimolaren Stoffmenge Kronenether (3 g, 11,4 mmol) in einem Schlenkgefäß in flüssigem Ammoniak bei  $-38^\circ\text{C}$  gelöst und nach wenigen Tagen bei  $-76^\circ\text{C}$  gelagert. Nach sechs Monaten konnten viele farblose prismatische Kristalle beobachtet werden und anhand eines geeigneten die Kristallstruktur bestimmt werden.



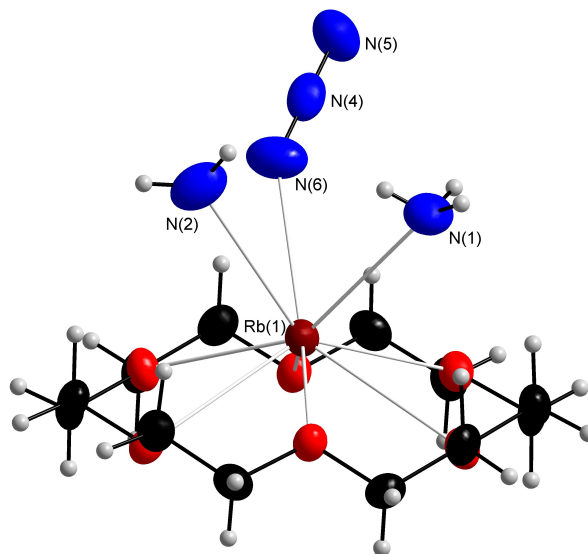
Summenformel	$C_{12}H_{33}N_6O_6Rb$
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0,3 \times 0,3 \times 0,3$
$\varphi$ -Inkrement/°	0,8
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	1,5
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	10,172(2)
$b/\text{\AA}$	8,6244(17)
$c/\text{\AA}$	24,376(5)
$\beta/^\circ$	100,39(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2103,4(7)
Z	4
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	442,91
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,399
F (000)	928
$\mu(\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2,391
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/°	2,51 bis 25,46
Gesamtzahl der Reflexe	33276
symmetrieunabhängige Reflexe	3867
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3086
Parameter	358
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0826
$R_1$ (alle Daten)	0,0358
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0298
$wR_2$ (alle Daten)	0,0898
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0889
GooF	0,975
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,715
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,510

Tabelle 4: Einkristallstrukturdaten von  $\text{Rb}(18\text{kronen}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ .

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Rubidiumazid kristallisiert im Gegensatz zu Kaliumazid aus flüssigem Ammoniak in Gegenwart von 18-Krone-6 nicht als Monoammoniakat, sondern als Triammoniakat aus. Dieser Unterschied findet bei den wasserhaltigen Analoga keine Entsprechung, denn dort existiert ein  $\text{Rb}(18\text{kronen}6)\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das dem  $\text{K}(18\text{kronen}6)\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  strukturell stark ähnelt. [69] Folglich konnten in der asymmetrischen Einheit dieser Kristallstruktur die Lagen eines Rubidiumatoms Rb(1), eines Azidions N(4) bis N(6), dreier Ammoniakmoleküle N(1) bis N(3) und eines Kronenethermoleküls bestimmt werden, wobei sich sämtliche Atome auf allgemeinen Lagen  $4e$  befinden. Das Rubidiumatom ist augenscheinlich ein wenig stärker aus dem Zentrum des Kronenethermoleküls ausgelenkt als das Kaliumatom im oben diskutierten Kaliumazid. Zusätzlich zu den sechs Sauerstoffatomen

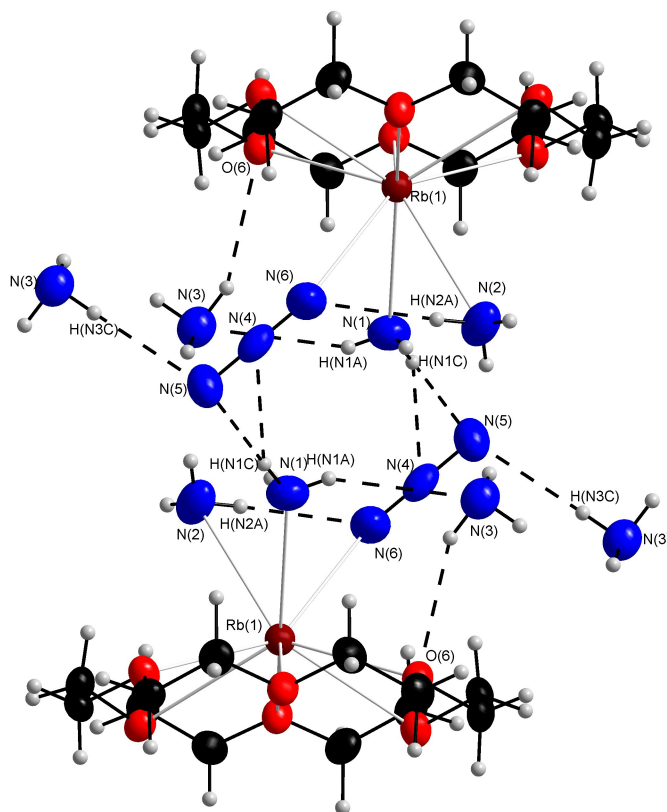
des Kronenethermoleküls im Abstand von 2,9145(21) Å bis 3,1389(24) Å wird Rb(1) von zwei Ammoniakmolekülen N(1) und N(2) und einem Azidion über das endständige Stickstoffatom N(6) koordiniert. Sowohl die Ammoniak–Rubidium-Abstände mit 3,1198(35) Å bzw. 3,2154(34) Å als auch der Azid–Rubidium-Abstand mit 3,1189(32) Å sind mit den Rb–O-Abständen vergleichbar, so dass von einer Neunfachkoordination des Rb-Atoms ausgegangen werden kann.



**Abbildung 16:** Koordinationssphäre des Rb-Kations in  $\text{Rb(18kronen6)N}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ .

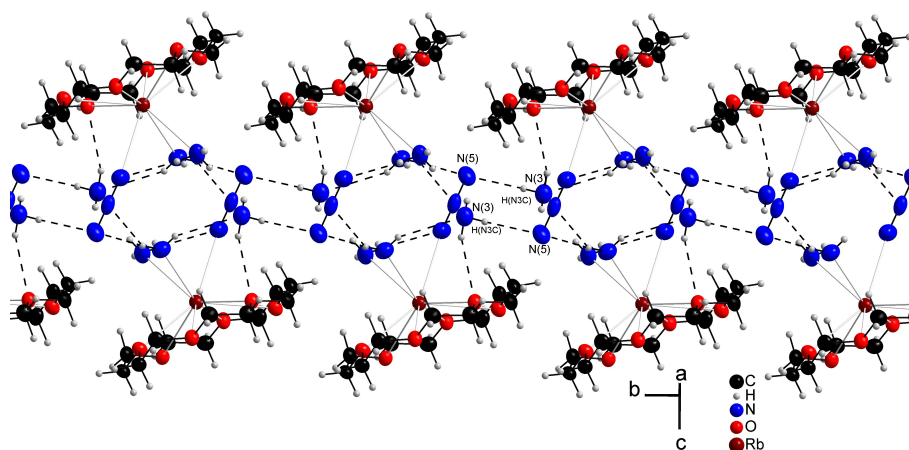
Zum besseren Verständnis der ausgedehnten Struktur gehe man in Abb. 17 vom unteren Rubidiumatom aus, welches wie oben besprochen koordiniert wird. Das Ammoniakmolekül N(2) bildet über H(N2A) eine Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Liganden eines Rubidiumkations zum N(6) des Azidions mit einem Bindungsabstand von 2,33(5) Å. Weiter bildet das Ammoniakmolekül N(1) mit H(N1C) eine gegabelte Wasserstoffbrücke zu den Stickstoffatomen N(4) und N(5) eines gegenüberliegenden Rubidiumkomplexes im Abstand von 2,56(7) Å bzw. 2,29(8) Å. Aufgrund der Symmetrie wird diese Wasserstoffbrücke vom im Bild oberen Komplex erwidert, so dass sich gegenüberliegende Rb-Komplex-Paare entstehen. Zusätzlich besteht ausgehend von N(1) über H(N1A) eine H-Brücke zum Ammoniakmolekül N(3), welches das einzige nicht-metallkoordinierende molekulare Teilchen in dieser Verbindung darstellt, mit einem sehr großen Abstand von 2,73(6) Å. N(3) besitzt eine im Vergleich dazu deutlich kürzere Wasserstoff-

brücke über H(N3A) zum Sauerstoffatom O(6) des Kronenethermoleküls mit einem  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstand von  $2,57(4) \text{ \AA}$ .



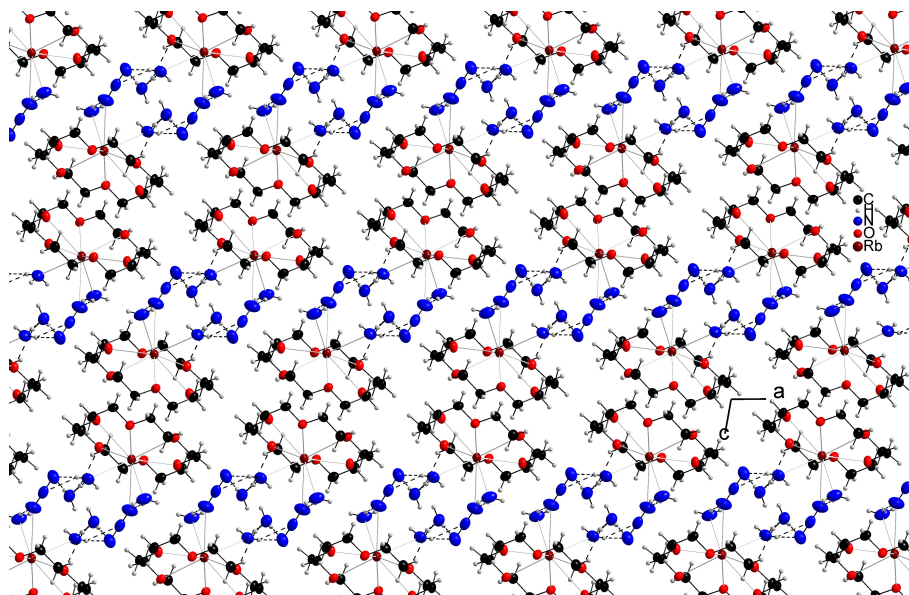
**Abbildung 17:** Rb-Komplex-Paar verbunden über Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Rb(18kronen6)N}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ .

Das N(3) stellt nun einen Wasserstoffbrückendonator mit H(N3C) zum N(5) eines Azidions eines benachbarten Rb-Komplexpaares mit einem  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstand von  $2,42(6) \text{ \AA}$  dar. Diese Bindung wird aufgrund der Symmetrie in die entgegengesetzte Richtung ebenfalls erwidert (siehe Abb. 18), so dass ein unendlicher Strang von Wasserstoffbrückenbindungen entlang der monoklinen Achse entsteht, der durch die randständigen Kronenethermoleküle die Form eines doppelten Sägezahns besitzt.



**Abbildung 18:** Unendlicher Strang von Rb-Komplex-Paaren, verbunden über Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Rb(18krone6)N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ .

Zwischen verschiedenen Strängen konnten keine Wasserstoffbrückenbindungen gefunden werden, so dass davon auszugehen ist, dass sie lediglich durch Dispersionswechselwirkung zusammengehalten werden. Die Stränge sind in *a*-Richtung nach rechts gekippt angeordnet, so dass die Projektion entlang der *b*-Achse an eine Reihe von gekippten Rechtecken erinnert. Diese Reihen sind wiederum parallel zur *ab*-Ebene gestapelt.



**Abbildung 19:** Kristallstruktur von  $\text{Rb(18krone6)N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , Projektion entlang der *b*-Achse.

### 3.4 Azide von Übergangsmetallen

*Sicherheitshinweis:* Azide von Schwermetallen und Übergangsmetallen können sich aufgrund ihres kovalenten Bindungscharakters bei mechanischer Belastung, Berührung oder ohne ersichtlichen Grund mitunter im feuchten Zustand unter einer heftigen Detonation zersetzen. Bei der Arbeit sind daher geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen!

#### 3.4.1 Hexaamminkupfer(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Lösungsmittelfreies Kupfer(II)-azid als ein Vertreter der kovalenten Azide [74–76] wurde als erstes von CURTIUS im Jahre 1898 synthetisiert durch Ausfällen eines rotbraunen schwerlöslichen Feststoffs aus wässriger Kupfer(II)-sulfatlösung mit wässriger  $\text{NaN}_3$ -Lösung. Sowohl das feuchte Rohprodukt als auch das getrocknete braungelbe Produkt wurden als äußerst explosiv beschrieben. [77] Das Diammin  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$  wurde wenige Jahre später aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in wässrigem Ammoniak als dunkelgrüne Kristalle erhalten. [78] Diese beiden Azide konnten kristallografisch charakterisiert werden. [79–82] Das bis dato neueste Ammoniakat von Kupfer(II)-azid  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$  konnte sowohl ausgehend von  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  in flüssigem Ammoniak [83] als auch von  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$  in einer ethanolischen Ammoniaklösung [84] als blaue Kristalle isoliert werden. Auf der Grundlage tensimetrischer Untersuchungen behaupteten STRAUMANIS und CIRULIS, dass sich auch in flüssigem Ammoniak lediglich ein Tetraammin bilden sollte, [84] was mit dieser hier vorgestellten neuen Verbindung widerlegt worden ist.

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

1 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (VWR) und 0,99 g  $\text{NH}_4\text{N}_3$  wurden je in einem 20 mL-Becherglas mit 5 mL Wasser gelöst. Die blaue Kupfernitratlösung wurde dann mittels einer Pasteurpipette tropfenweise zur anderen Lösung gegeben, wobei sich bereits ab dem ersten Tropfen ein brauner Niederschlag gebildet hatte. Dieser Niederschlag wurde dann mit Filterpapier auf einem Büchnertrichter filtriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das mit Hilfe von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Exsiccator getrocknete braune Rohprodukt wurde nicht weiter analysiert. Stattdessen wurden 0,28 g davon in wenigen mL flüssigem Ammoniak in einem Schlenkgefäß bei  $-38^\circ\text{C}$  ge-

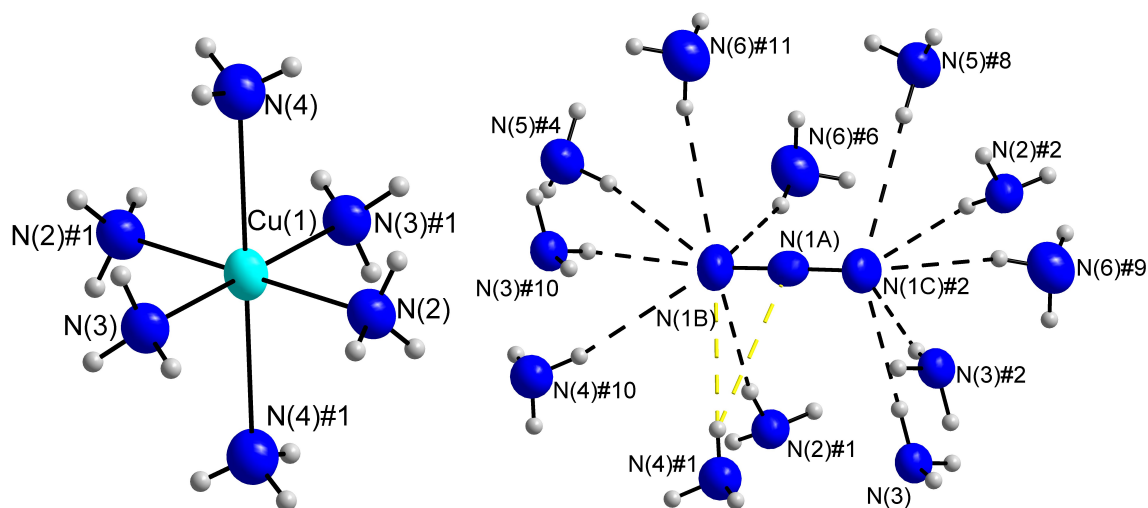
löst. Nach wenigen Tagen wurde der Ansatz auf  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und nach zwei Monaten konnten große blaue Kristalle erhalten werden.

Summenformel	$\text{H}_{30}\text{CuN}_{16}$
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0,4 \times 0,4 \times 0,2$
$\varphi$ -Inkrement/ $^{\circ}$	2,0
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	2
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	6,7969(14)
$b/\text{\AA}$	6,9505(14)
$c/\text{\AA}$	9,1531(18)
$\alpha/^{\circ}$	99,60(3)
$\beta/^{\circ}$	95,91(3)
$\gamma/^{\circ}$	91,25(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	423,76(15)
Z	1
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	317,94
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,246
F (000)	171
$\mu (\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1,301
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/ $^{\circ}$	2,97 bis 25,37
Gesamtzahl der Reflexe	5764
symmetrieunabhängige Reflexe	1470
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1442
Parameter	139
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0450
$R_1$ (alle Daten)	0,0243
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0238
$wR_2$ (alle Daten)	0,0609
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0607
GooF	1,059
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,568
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,184

**Tabelle 5:** Einkristallstrukturdaten von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Die asymmetrische Einheit dieser Verbindung enthält ein Kupferatom Cu(1) auf dem Inversionszentrum  $1a$  und acht Stickstoffatomen auf allgemeinen Lagen  $2i$ , die sich auf fünf symmetrieunabhängige Ammoniakmoleküle und ein Azidion verteilen. Cu(1) wird dabei von drei symmetrieunabhängigen Ammoniakmolekülen mit den Stickstoffatomen N(2), N(3) und N(4) umgeben. Nach Anwendung der Punktspiegelung erhält das Kupferatom die Koordinationszahl 6, wobei der entstehende Koordinationspolyeder am ehesten als eine leicht verzerrte tetragonale Bipyramide beschrieben werden kann (siehe Abb. 20, links).



**Abbildung 20:** Koordinationssphäre des Kupfer-Kations und des Azidions in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Die Cu–N-Abstände zu den äquatorialen Ammoniakmolekülen N(2) und N(3) unterscheiden sich mit 2,049(1) Å und 2,056(2) Å kaum, während der Abstand zum axialen N(4) im Vergleich dazu mit 2,571(2) Å deutlich größer ist. Der Koordinationspolyeder um das Kupferatom lässt die erwartete JAHN-TELLER-Verzerrung für ein Cu(II)-d<sup>9</sup>-System erkennen. [85] Die Cu–N-Abstände stimmen gut mit denen in der Literatur überein: Der äquatoriale Cu–N-Abstand in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  beträgt 2,07(7) Å bzw. 2,15(8) Å, der axiale Cu–N-Abstand 2,62(11) Å bzw. 2,45(28) Å. [86] In einer jüngeren Studie wurden  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  erneut untersucht und im Chlorid Cu–N-Abstände von 2,068(7) Å (äquatorial) und 2,24(2) Å (axial) gemessen. Mit EXAFS wurden folgende Werte für das Chlorid/Bromid erhalten: 2,060(7) Å/2,064(7) Å (äquatorial) und 2,32(2) Å/2,34(2) Å (axial). [87] Eine theoretische Arbeit über  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in der Gasphase ergab drei unterschiedliche Cu–N-Abstände mit 2,171 Å und 2,174 Å für die äquatorialen Positionen und 2,512 Å für die axiale Position. [88] Aus diesem Grund sollte die Komplexbildung dieser Verbindungen und des hier neu vorgestellten Azids als  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  beschrieben werden.

Das Azidion mit den Stickstoffatomen N(1A), N(1B) und N(1C) weist mit einem minimalen Cu–Azid-Abstand von 4,220(2) Å im Gegensatz zu den ammoniakärmeren Verbindungen  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  [80] und  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$  [82] mit entsprechenden Abständen von 1,988(5) Å und 2,052(8) Å keinen direkten Kupfer-Azid-Kontakt auf. Bei

diesem Hexaammin handelt es sich somit um ein ionisches Kupferazid. Das Azidion wird als H-Brücken-Akzeptor von elf Ammoniakmolekülen koordiniert. Sechs davon sind Bestandteil dreier verschiedener  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexe, die restlichen fünf sind Ammoniak-Solvatmoleküle (siehe Abb 20, rechts).

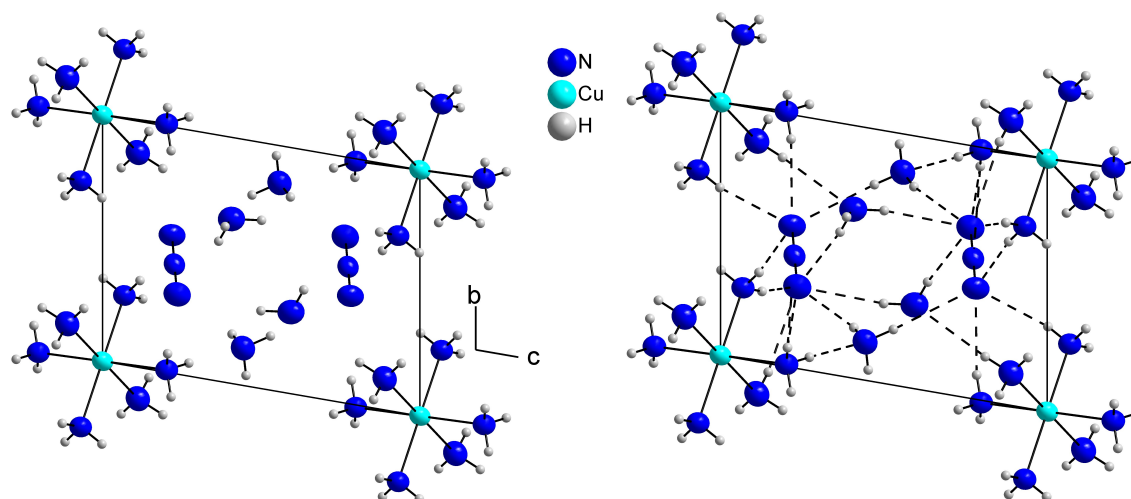
In  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  agieren sowohl Ammoniakmoleküle, die an Kupfer koordiniert sind, als auch Solvatammoniakmoleküle als H-Brücken-Donor, wobei letztere gemeinsam mit dem Azid-Anion auch als Akzeptor wirken. Alle Protonen der sechs Ammoniakmoleküle um Cu(1) mit Ausnahme von H(4C) bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu Solvatammoniakmolekülen oder Azid-Anionen. Obwohl man annehmen könnte, dass das negativ geladene Azidion ein besserer H-Brückenakzeptor sein sollte als neutrale Ammoniakmoleküle, wird der kürzeste  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstand mit 2,19(3) Å (Verkürzung um 20,4%) und einer Winkelabweichung von 4° zwischen H(2B) und dem Solvatmolekül N(5) beobachtet. Vergleicht man die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen von Ligandmolekülen mit Solvatmolekülen, so kann man keine tendenziellen Unterschiede feststellen. Insgesamt erstrecken sich die Wertebereiche der Bindungslängen und -winkel von 2,19(3) Å bis 2,62(3) Å bzw. von 4° bis 34°.

Bei noch genauerem Betrachten der Wasserstoffbrückenbindungen entdeckt man zusätzlich feine Details: Das Proton H(4C) ist das einzige Wasserstoffatom, welches in seiner Umgebung auf der Grundlage des VAN DER WAALS-Kriteriums keinen Akzeptor besitzt. Die nächstgelegenen potentiellen Akzeptoren sind die Stickstoffatome N(1A) und N(1B) des Azidions mit  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abständen von 2,85(3) Å und 2,80(3) Å. Diese Wasserstoffbrücke zeigt grob auf die Elektronendichte *zwischen* die beiden Stickstoffatome und es scheint, als ob sich H(4C) nicht zugunsten eines Stickstoffatoms entscheiden könnte (siehe Abb 20, rechts, gelb gestrichelt).

Die zweite Besonderheit ist das Stickstoffatom N(6), welches mit N(4) und N(5) gleich *zwei* H-Brückendonoren als Akzeptor dient.

In Abb. 21 ist die Projektion der Elementarzelle entlang der kristallografischen *a*-Achse mit den komplexierten Kupfer-Ionen abgebildet, welche über Wasserstoffbrückenbindungen über Ammoniakmoleküle und Azidionen im Inneren der Elementarzelle verbunden sind.





**Abbildung 21:** Projektion der Elementarzelle von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  entlang  $a$ , links ohne, rechts mit H-Brücken.

### 3.4.2 Hexaamminnickel(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Binäres Nickelazid  $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$  wurde erstmals von L. WÖHLER und MARTIN als sandiges grünes Pulver synthetisiert, welches sich leicht in Wasser löst und sich aufgrund einsetzender Hydrolyse alsbald als grüne Flocken mit etwa einer Formeleinheit Wasser abscheidet. [89] Von Nickelazid ist neben Pyridin-Addukten ebenfalls ein Hexaammin bekannt, welches jedoch keine weiteren Solvat-Ammoniakmoleküle enthält und lediglich unter Ammoniakatmosphäre haltbar ist. An Luft werden rasch vier Äquivalente Ammoniak abgegeben. [90]

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

0,5 g (8,3 mmol) Ammoniumazid  $\text{NH}_4\text{N}_3$  und 0,545 g (1,38 mmol) Ammonium-nickel(II)-sulfat-hexahydrat  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden je in 5 mL Wasser gelöst und die Azid-Lösung tropfenweise zur Ni(II)-Lösung getropft. Dabei fand ein Farbumschlag von blaugrün nach grün statt, ein Niederschlag konnte zunächst nicht beobachtet werden. Die vereinigten Lösungen wurden auf der Heizplatte zum Sieden erhitzt und eingengt, so dass nach dem Abkühlen ein grünes Gel entstanden war. Sehr wahrscheinlich handelte es sich dabei um das von WÖHLER beschriebene Nickelazid-Hydrat. Dieses Gel wurde mit Hilfe eines Filterpapiers über einen Büchnertrichter filtriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  in Exsiccator waren grüne Kristalle entstanden. Von diesen wurde

eine Spatelspitze in ein Schlenkgefäß gegeben und Ammoniak aufkondensiert, wobei sich zunächst nichts von den Kristallen zu lösen schien, da die grünen Kristalle scheinbar unverändert am Boden des Reaktionsgefäßes lagen und die darüber stehende Ammoniaklösung farblos blieb. Nach sechs Monaten bei  $-38\text{ °C}$  war eine violette Lösung ohne Bodenkörper entstanden, welche nach sieben Wochen bei  $-76\text{ °C}$  millimetergroße amethystfarbene Kristalle hervorbrachte, die von einem weißen, nicht weiter charakterisierten Kristallschnee bedeckt wurden. Die Lösung war zu diesem Zeitpunkt wiederum nahezu farblos. Von den violetten Kristallen wurde ein geeigneter Splitter abgedrückt und der Einkristallstrukturanalyse zugeführt.

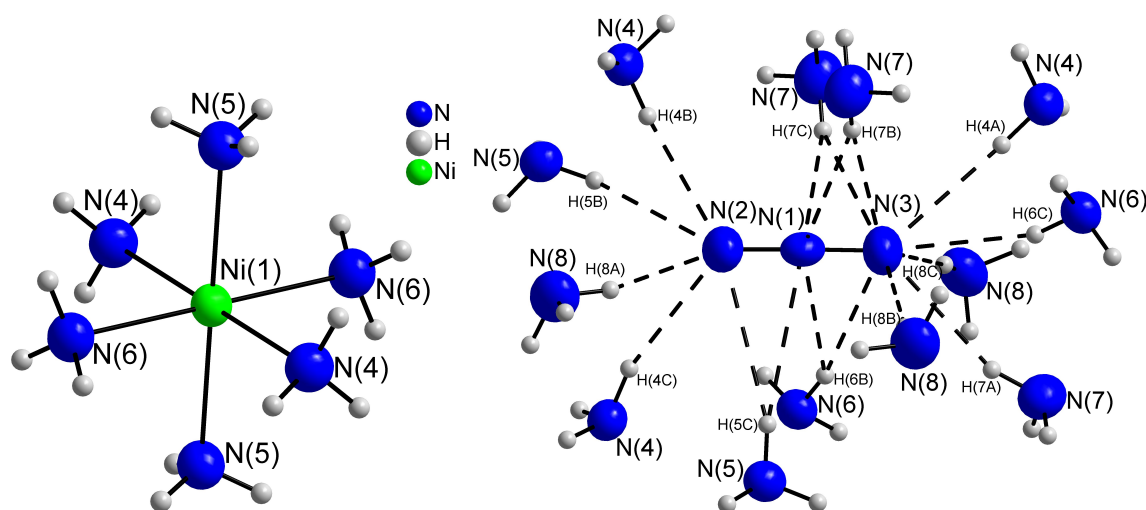
Summenformel	$\text{H}_{30}\text{NiN}_{16}$
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0,5 \times 0,2 \times 0,1$
$\varphi$ -Inkrement/ $^\circ$	2,2
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	1
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	9,0101(18)
$b/\text{Å}$	9,941(2)
$c/\text{Å}$	9,6171(19)
$\beta/^\circ$	102,15(3)
Volumen/ $\text{Å}^3$	842,1(3)
Z	2
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	313,11
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,164
F (000)	340
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1,164
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	2,82 bis 25,52
Gesamtzahl der Reflexe	11466
symmetrieunabhängige Reflexe	1544
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1198
Parameter	139
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0332
$R_1$ (alle Daten)	0,0249
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0193
$wR_2$ (alle Daten)	0,0466
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0462
GooF	0,886
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}$	0,359
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}$	-0,109

**Tabelle 6:** Einkristallstrukturdaten von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Ebenso wie bei der Kupferverbindung befindet sich in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  das Metallatom Ni(1) auf einem Inversionszentrum  $2c$ . Dabei wird das Metall-

atom durch insgesamt sechs paarweise zueinander gegenüberliegenden symmetrieäquivalenten Ammoniakmolekülen N(4), N(5) und N(6) mit Ni–N-Abständen von 2,1389(16) Å bis 2,1586(15) Å koordiniert. Diese Abstände sind durchwegs ähnlich zu jenen in den wohlbekannten Nickelhexaammin-Salzen  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$  (2,111(3) Å bis 2,147(4) Å) [91],  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{I}_3)_2$  (2,133(10) Å bis 2,152(10) Å) und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{I}_5)_2$  (2,145(10) Å bis 2,151(10) Å) [92]. Die Symmetrie des Koordinationspolyeders um das Nickelatom weicht mit N–Ni–N-Bindungswinkeln von ca. 90° nur wenig von der Oktaedersymmetrie ab.

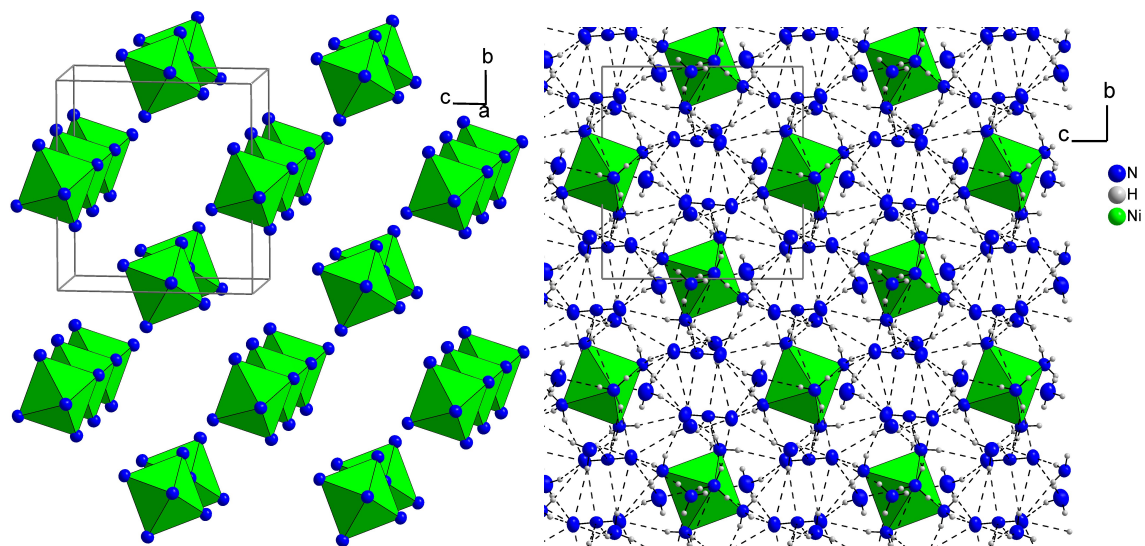


**Abbildung 22:** Koordinationssphäre des Nickel-Kations und des Azidions in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

Die Koordinationssphäre des Azidanions gestaltet sich aufgrund der guten Akzeptoreigenschaften für Wasserstoffbrückenbindungen entsprechend unübersichtlich. So wird ein Azidion von insgesamt 13 sowohl metallkoordinierenden (N(4) bis N(6)) als auch nicht-metallkoordinierenden (N(7) und N(8)) Ammoniakmolekülen mit einem  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstand von 2,32(2) Å bis zu 2,97(3) Å koordiniert, wobei auch vier gegabelte Wasserstoffbrücken vertreten sind. Die längste Wasserstoffbrückenbindung  $\text{H}(8\text{C}) \cdots \text{N}(3)$  liegt mit 2,97(3) Å zwar sehr deutlich über dem VAN DER WAALS-Kriterium, allerdings beträgt der N(8)–H(8C)  $\cdots$  N(3)-Bindungswinkel 176(2)°, sodass es im Bereich des Möglichen liegt, dass auch H(8C) einen Acceptor einer, wenn auch schwachen, Wasserstoffbrückenbindung findet.

Die dreidimensionale Struktur dieser Verbindung ähnelt einer kubisch innenzen-

trierten Packung von Nickelatomen, welche von Ammoniakmolekülen pseudooktaedrisch umgeben sind. Die Zwischenräume zwischen den oktaederähnlichen Gebilden werden ausgefüllt durch Azidanionen und die nicht-metallkoordinierenden Ammoniakmoleküle, so dass ein stark verwobenes dreidimensionales Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen entsteht.



**Abbildung 23:** Dreidimensionale Anordnung der  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexe und komplette Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

### 3.4.3 Hexaammincobalt(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Cobaltazid wurde erstmals als Hydrat von L. WÖHLER und MARTIN im Rahmen der Arbeiten, in denen auch  $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$  dargestellt wurde, als rötlichbraunes Pulver beschrieben, welches beim leichten Reiben zwischen Pappe heftig detoniert. [89] JOYNER und VERHOEK beschäftigten sich erstmals eingehender mit dem System Cobaltazid-Ammoniak und fanden unter anderem heraus, dass sowohl ein  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2](\text{N}_3)_2$  als auch analog zum Nickel ein  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2$  existiert. [93, 94]

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

0,453 g (2,07 mmol)  $\text{CoBr}_2$  (99%, Aldrich) wurden in 5 mL Wasser gelöst und zu einer Lösung von 0,5 g (8,3 mmol)  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in 5 mL Wasser getropft. Bereits bei der Zugabe des ersten Tropfens der weinroten Cobalt-Lösung färbte sich das Gemisch kräftig cobaltblau, nach wenigen Minuten fiel ein violetter Niederschlag aus, welcher mit einem Büchnertrichter abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewa-

schen wurde. Nach dem Trocknen im Exsiccator war ein violetter Feststoff entstanden.

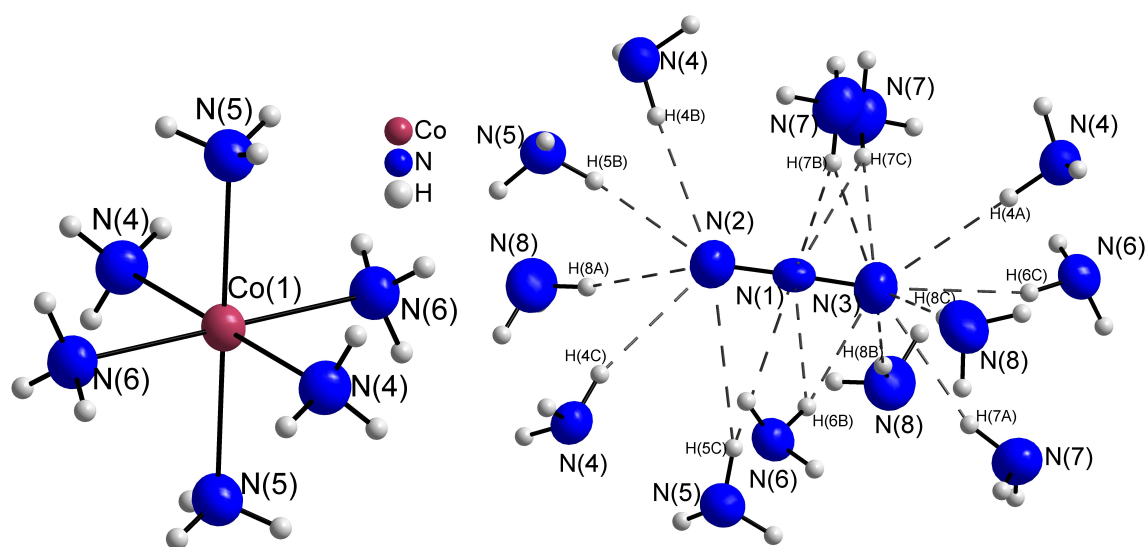
0,2726 g dieses violetten Feststoffs wurden ohne weitere Analyse in ein kleines Schlenkgefäß gegeben und wenige mL Ammoniak aufkondensiert. Der Feststoff verlor sofort seine kräftig violette Farbe und nahm stattdessen einen pastellfarbenen Beige-Ton an. Die darüber stehende Lösung war leicht braun-beige gefärbt. Nach einer Lagerzeit von einer Stunde bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte am Bodenkörper keinerlei Veränderung festgestellt werden, die Lösung war allerdings nun orangefarben. Nach weiteren zwei Tagen wurde der Ansatz auf  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  überführt, wobei nach drei Wochen über dem beigen Bodensatz orangefarbene Kristalle mit schwacher Farbinintensität gewachsen waren. Die Lösung war weiterhin tief orangefarben. Viele dieser Kristalle waren unregelmäßig gewachsen und wiesen eine starke Rauheit, ähnlich einem Felsklumpen, auf, sodass erst nach längerer Suche ein kleiner klarer Kristall gefunden werden konnte.

Summenformel	H <sub>30</sub> CoN <sub>16</sub>
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0,1 × 0,1 × 0,1
$\varphi$ -Inkrement/°	2,2
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	10
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	9,0505(18)
$b/\text{\AA}$	9,960(2)
$c/\text{\AA}$	9,6390(19)
$\beta/^\circ$	101,88(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	850,3(3)
Z	2
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	313,33
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,224
F(000)	338
$\mu(\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1,021
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/°	2,97 bis 25,60
Gesamtzahl der Reflexe	11535
symmetrieunabhängige Reflexe	1567
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1265
Parameter	139
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	n/a
$R_1$ (alle Daten)	0,0239
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0184
$wR_2$ (alle Daten)	0,0480
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0475
GooF	0,975
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,322
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,129

Tabelle 7: Einkristallstrukturdaten von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ *Strukturbeschreibung und Diskussion*

Die Kristallstrukturen von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  sind einander sehr ähnlich. So kristallisieren beide Verbindungen in der selben Raumgruppe und die Zellparameter ähneln sich sehr stark. Ebenso wie bei der Nickelverbindung liegen die Co-Atome auf den Inversionszentren  $2c$ , während sich alle anderen Atome auf allgemeinen Lagen  $4e$  befinden. Das Cobaltatom wird von insgesamt sechs gegenüberliegenden paarweise zueinander symmetrieäquivalenten Ammoniakmolekülen N(4), N(5) und N(6) koordiniert, so dass als Koordinationspolyeder ein verzerrter Oktaeder entsteht, dabei variieren die Co–N–Abstände im engen Bereich von 2,1821(14) Å bis 2,2051(14) Å. In der Literatur sind Kristallstrukturdaten von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Verbindungen eher spärlich vorhanden. In der kubischen Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  wurde ein Co–N-Abstand von

2,114(9) Å gemessen, während in der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$  ein deutlich kürzerer Co–N-Abstand 1,96(2) Å bestimmt wurde. [95] Damit kann neben der durch die Einkristallstrukturbestimmung ermittelten Summenformel auch anhand des Cobalt-Ammoniak-Abstands gefolgert werden, dass es sich um  $\text{Co}^{\text{II}}$  handelt. Die leichte Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$ -Lösungen in wässrigem Ammoniak wurde unter anderem bei der Synthese der Verbindung  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{W}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$  ausgenutzt, in welcher ein mittlerer Co–N-Abstand von 1,967 Å gemessen wurde. [96]



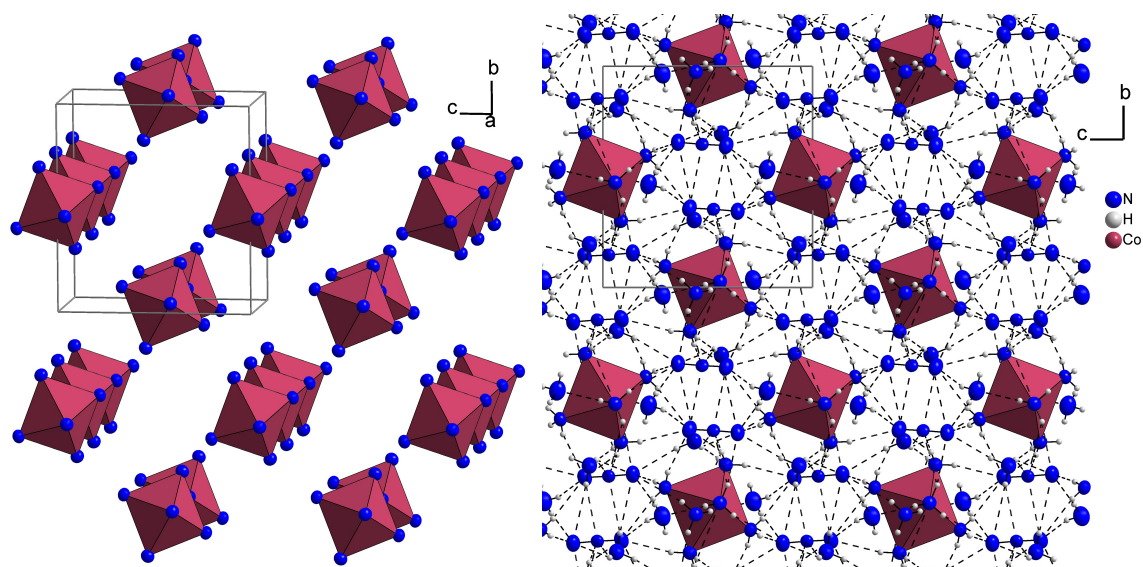
**Abbildung 24:** Koordinationssphäre des Cobalt-Kations und des Azidions in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Das Azid-Anion in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  erfährt eine ähnliche Koordination wie das Azidion in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Insgesamt 13 Ammoniakmoleküle koordinieren ein Azidion, wobei hier ebenfalls vier Wasserstoffbrückenbindungen gegabelt vorliegen. Auch liegt mit H(8C) wieder ein Proton vor, das mit 2,97(3) Å einen außerordentlich großen Abstand zum nächsten Protonenacceptor besitzt. Alle anderen Protonen finden mindestens einen Acceptor in einem Abstand von 2,34(3) Å bis 2,75(3) Å.

Zur Beschreibung des dreidimensionalen Aufbaus dieser Verbindung gilt das beim  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  Gesagte erneut: Die Cobaltatome sind ähnlich einer kubisch innenzentrierten Packung angeordnet und von Ammoniakmolekülen pseu-



dooktaedrisch umgeben. Zwischen den Komplexkationen befinden sich die Solvatammoniakmoleküle und die Azidionen, mit Hilfe derer durch ein dichtmaschiges Netz an Wasserstoffbrückenbindungen der dreidimensionale Aufbau dieser Verbindung bewerkstelligt wird. Die Cobalt- und die Nickelverbindung sind zueinander isotyp.



**Abbildung 25:** Dreidimensionale Anordnung der  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexkationen und komplette Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

#### 3.4.4 Hexaammincadmium(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Solvatfreies  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  wurde erstmals von CURTIUS und RISSOM aus wässrigen Lösungen durch Neutralisation von  $\text{CdCO}_3$  mit  $\text{HN}_3$  als verunreinigter gelber Feststoff gewonnen, der nicht allzu empfindlich gegenüber mechanischer Belastung zu sein schien. [77] Die reine Substanz als weißes mikrokristallines Pulver stellte sich jedoch als hochempfindliches Pulver dar, welches bei Behandlung mit einem Hornlöffel unter lautem Knall detoniert. [97] Bedingt durch diese Eigenschaft gelang es erst vor wenigen Jahren,  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  röntgenografisch und IR-spektroskopisch zu charakterisieren. Dabei konnten kantenverknüpfte Oktaederdoppel von  $\text{Cd}_2(\text{N}_3)_{10}$  beobachtet werden. [98] In der Literatur sind einige Komplexverbindungen des Cadmiumazids mit organischen Liganden [99–101] oder Hydrazin [102] beschrieben, allerdings nimmt das Azidanion in diesen Verbindungen stets an der Koordination des Kations teil. Das hier beschriebene Hexaammin besitzt als erstes beobachtetes Cadmiumazid keine direkte Kation-Azid-Bindung.



*Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

1,014 g (15,6 mmol)  $\text{NaN}_3$  (>99%, MERCK) wurden in 5 mL Wasser gelöst und dieses zu einer Lösung von 2 g (7,8 mmol)  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  (z.A., MERCK) in 20 mL Wasser getropft. Zunächst konnte während des Zutropfens lediglich Schlierenbildung und keine unmittelbare Niederschlagsbildung beobachtet werden. Nach wenigen Minuten war jedoch eine Trübung erkennbar, die in eine milchartige Suspension mündete, welche einigermaßen stabil gegen Entmischung war. Diese weiße Suspension wurde über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  war ein weißes Pulver entstanden. 0,254 g dieses weißen Pulvers wurden ohne weitere Analyse in ein Schlenkgefäß gegeben und Ammoniak aufkondensiert, währenddessen eine deutliche Zunahme des Volumens des Pulvers beobachtet werden konnte. Nach einer Woche Lagerzeit bei  $-38^\circ\text{C}$  war am Boden des Reaktionsgefäßes viel orange-brauner Festkörper entstanden, die Lösung war davon leicht gefärbt. Bei dem braunen Niederschlag könnte es sich um  $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$  handeln, welches ebenfalls als braunes Hydrolyseprodukt von  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  an Luft beschrieben wird. [103] Nach einer Woche bei  $-76^\circ\text{C}$  waren über dem orange-braunen Bodenkörper einige farblose Kristalle gewachsen, im Bodenkörper befanden sich jedoch noch viel mehr meist verwachsene kugelige farblose Kristalle, von denen ein nicht verwachsener der Einkristallstrukturanalyse zugeführt wurde.

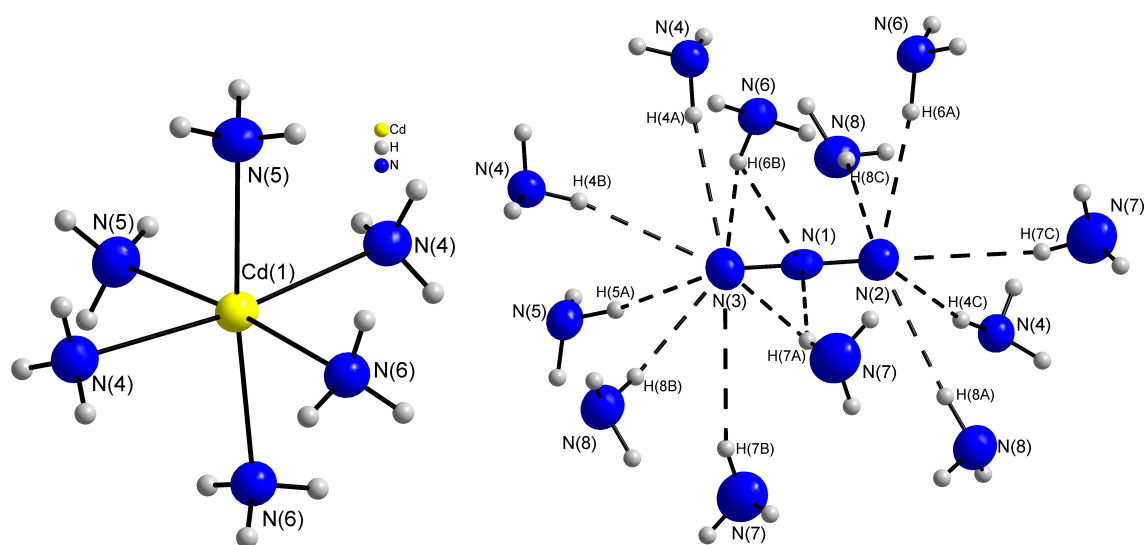
Summenformel	H <sub>30</sub> CdN <sub>16</sub>
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0,4 × 0,4 × 0,4
$\varphi$ -Inkrement/°	1,0
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	1
Messtemperatur/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
$a/\text{\AA}$	13,504(3)
$b/\text{\AA}$	10,773(2)
$c/\text{\AA}$	13,506(3)
$\beta/^\circ$	119,59(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	1708,6(6)
Z	4
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	366,80
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,426
F (000)	760
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1,291
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/°	2,57 bis 25,46
Gesamtzahl der Reflexe	16257
symmetrieunabhängige Reflexe	1529
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1437
Parameter	138
Einschränkungen	0
$R_1$ (alle Daten)	0,0162
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0147
$wR_2$ (alle Daten)	0,0357
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0355
GooF	1,007
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,547
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,204

Tabelle 8: Einkristallstrukturdaten von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Wie bei den oben beschriebenen Übergangsmetallaziden befindet sich das Metallatom im Gegensatz zu den anderen beteiligten Atomen, welche sich auf der allgemeinen WYCKOFF-Position 8f befinden, auf einer speziellen Lage. In dieser Verbindung handelt es sich mit der Position 4e um die zweizählige Achse der monoklinen Raumgruppe. Dieses Cd-Atom ist verzerrt oktaedrisch von sechs jeweils paarweise symmetrieabhängigen Ammoniakmolekülen N(4), N(5) und N(6) im Abstand von 2,4245(18) Å, 2,3476(17) Å bzw. 2,3671(17) Å koordiniert. Die Verzerrung äußert sich neben den unterschiedlichen Bindungslängen in den N–Cd–N-Bindungswinkeln transständiger Ammoniakmoleküle, die um mehr als 5° von 180° abweichen. In  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , welches in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  kristallisiert, wurde bei oktaedrischer Anordnung der Ammoniakliganden um das Cd-Kation durch Einkristallstrukturmessung ein Cd–N-Abstand von 2,341(4) Å bestimmt. Bestätigt

wurden diese Befunde mit minimalen Unterschieden durch EXAFS-Messungen an festem  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und anhand von gelöstem  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in flüssigem und wässrigem Ammoniak. [87] Im Falle einer niedrigeren Raumgruppensymmetrie wie in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{C}_{60} \cdot 6\text{NH}_3$  in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  wurde jedoch auch eine deutliche Divergenz der Cd–N-Abstände eines Hexaamminkomplexes mit einem Bereich von 2,321–2,407 Å beobachtet, so dass die in dieser neuen Verbindung gefundenen Werte durchaus plausibel erscheinen. [104]



**Abbildung 26:** Koordinationssphäre des Cadmium-Kations und des Azidions in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Die Koordination des Anions unterscheidet sich nicht wesentlich von denen der obigen Übergangsmetallazide. Auch in dieser Verbindung tritt das Azidion rege als Akzeptor von insgesamt zwölf Wasserstoffbrückendonoren auf mit  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abständen von 2,22(3) Å bis 2,83(4) Å, wobei zwei gegabelte Wasserstoffbrücken enthalten sind.

Obwohl die Zellparameter eine pseudohexagonale Anordnung der Cd-Koordinationspolyeder vermuten lassen, kann die Beschreibung der Polyederpackung nicht an einfache verwandte höhersymmetrische Packungen angelehnt werden, wie das bei der Ni- oder Co-Verbindung der Fall ist, da sich die Cd–Cd-Abstände entlang der einzelnen Raumrichtungen zu stark voneinander unterscheiden. Zunächst gehe man aus von Cd-Komplexstapeln parallel der  $c$ -Achse (in Abb. 27, **gelb**). Diese

Stapel sind nahezu rechteckig zueinander angeordnet. In den Lücken dieser Stapeln (also in der Mitte der Rechtecke) befinden sich weitere Stapel, die um eine halbe Stapelhöhe in  $c$ -Richtung verschoben sind (Abb. 27, orange).

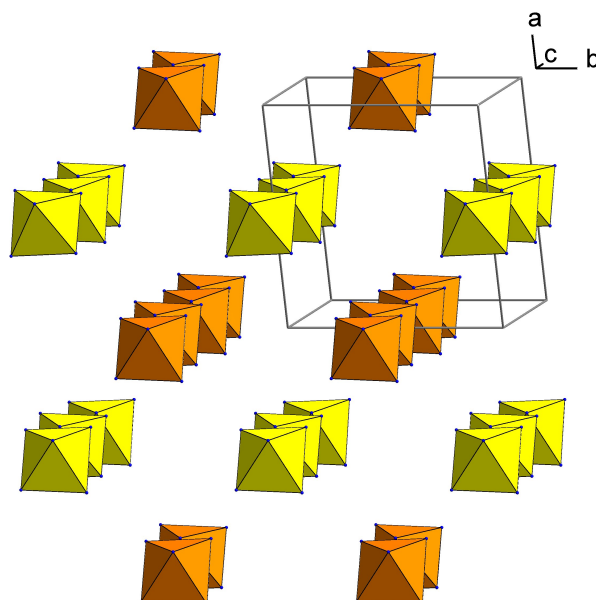


Abbildung 27: Packung der Cd-Komplekkationen in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

Die Freiräume zwischen den Polyedern werden wiederum wie bei allen anderen Übergangsmetallaziden von den Azidionen und Solvatammoniak ausgefüllt.

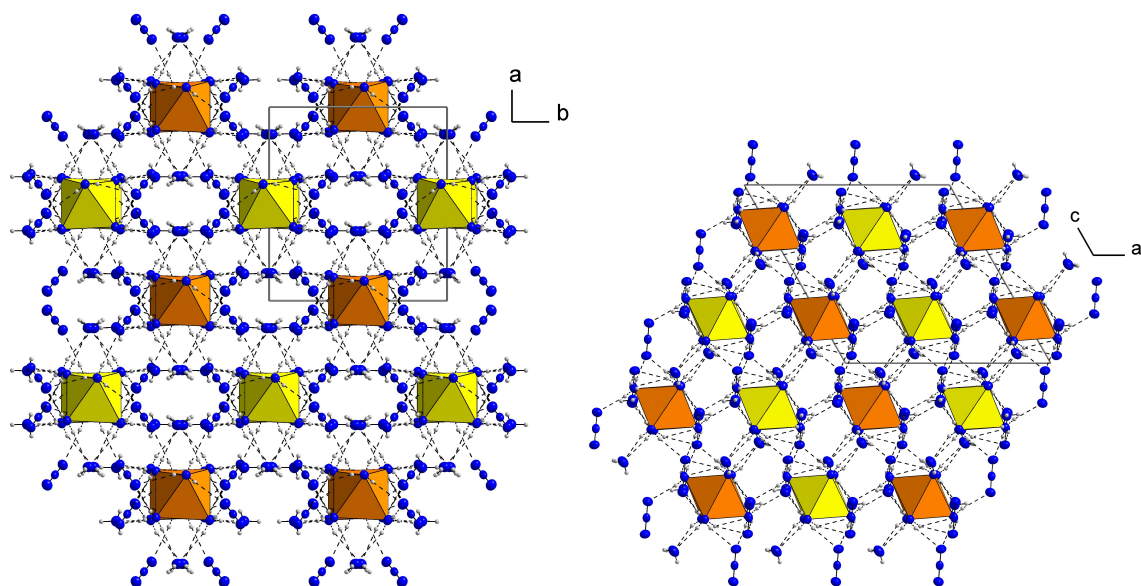


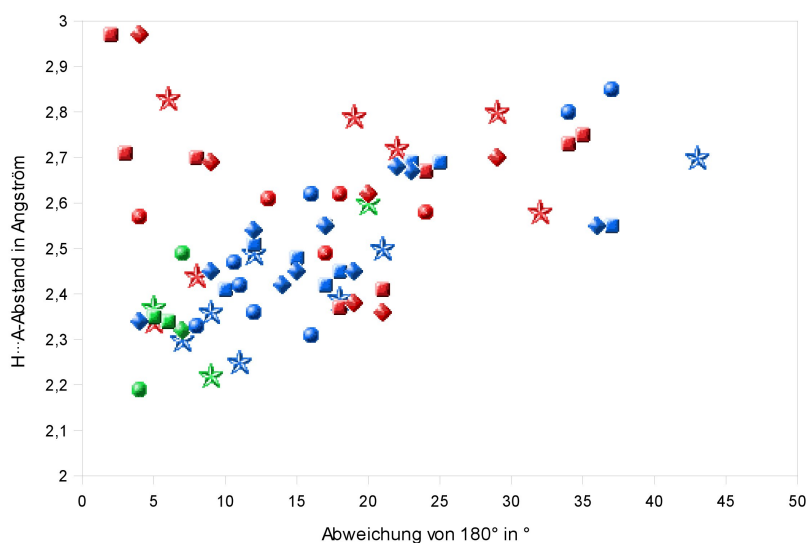
Abbildung 28: Komplette Kristallstruktur von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

### 3.4.5 Zusammenfassender Überblick über alle auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen

In allen vier oben vorgestellten Verbindungen treten drei verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen auf:

Donor	Acceptor
Ammoniak (Ligand)	Azidion
Ammoniak (Solvat)	Azidion
Ammoniak (Ligand)	Ammoniak (Solvat)

Nun soll überprüft werden, ob eine energetische Klassifizierung dieser drei unterschiedlichen Arten möglich ist. Dazu wurden für jede Verbindung jede Wasserstoffbrückenbindung mit ihrer Bindungswinkelabweichung von  $180^\circ$  gegen den  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstand aufgetragen. Die einzelnen Arten von Wasserstoffbrückenbindungen werden farblich unterschieden, die Verbindungen sind am Symbol erkennbar.



**Abbildung 29:** Winkel-Abstand-Statistik verschiedener H-Brücken in Übergangsmetallaziden: **Ligand-Ammoniak...Azid**, **Solvat-Ammoniak...Azid** und **Ligand-Ammoniak...Solvat-Ammoniak** (Cu = Kreis, Ni = Diamant, Co = Quadrat, Cd = Stern).

Bei Betrachtung der Farbverteilung gewinnt man den Eindruck, dass die **Ligand-Ammoniak...Solvat-Ammoniak**-Wasserstoffbrücken im Mittel den kürzesten  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstand aufweisen, gefolgt von den **Ligand-Ammoniak...Azid**-

Wasserstoffbrücken. Die Berechnung der Mittelwerte über alle Verbindungen untermauert diesen Befund:

Wasserstoffbrücke	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	Winkelabweichung von $180^\circ$ in $^\circ$
Ligand-NH <sub>3</sub> $\cdots$ Solvat-NH <sub>3</sub>	2,36	7,88
Ligand-NH <sub>3</sub> $\cdots$ Azid	2,50	17,96
Solvat-NH <sub>3</sub> $\cdots$ Azid	2,63	17,08

Somit kann man zumindest auf Grundlage dieser vier neuen Verbindungen eine *tendenzielle* Einordnung aller darin auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen mit Hilfe des Abstandskriteriums vornehmen. Ein wenig überraschend mag sein, dass die Wasserstoffbrücke Ligand-NH<sub>3</sub>  $\cdots$  Solvat-NH<sub>3</sub> zu einem neutralen Ammoniakmolekül stärker sein soll als die Wasserstoffbrücke Ligand-NH<sub>3</sub> zum negativen Azidion.

### 3.5 Dicyanamide von Übergangsmetallen

Obwohl das Dicyanamid ein scheinbar einfaches Anion darstellt, konnte es erst nach mehreren Anläufen verschiedener Arbeitsgruppen von MADELUNG und KERN als Natriumsalz aus Natriumcyanamid und Bromcyan dargestellt werden. Im Zuge dieser Arbeiten wurde ebenfalls die Bildung von in Wasser schwerlöslichen  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{Hg}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Salzen durch das Dicyanamidion als typische Eigenschaft eines Pseudohalogenids beobachtet. [105] Trotzdem verhält sich das Dicyanamidion im Vergleich zu den Halogeniden etwas anders. Zum einen besitzt es eine geringere Neigung Anionenkomplexe auszubilden, andererseits ist es aufgrund seines kettenförmigen Aufbaus in der Lage, auch als verbrückender Ligand zu wirken, welches gegenüber einem einzähnigen Auftreten sogar bevorzugt wird. [106, 107] Von den Arbeitsgruppen um KÖHLER und HVAŠTIJOVÁ wurden zahlreiche Arbeiten mit Übergangsmetallen der vierten Periode durchgeführt, bei denen eine Vielzahl an homoleptischen und heteroleptischen Übergangsmetallkomplexen des Dicyanamids, insbesondere von Kupfer, charakterisiert wurden. [108–112] Die pseudo-binären zweiwertigen Übergangsmetalldicyanamide von Mn bis Zn sind allesamt infrarotspektrometrisch und mitunter röntgenografisch charakterisiert und bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. [107, 113] Bei allen diesen bisher beschriebenen Verbindungen ist das Dicyanamidion stets koordinativ an das Metallatom gebunden. Bei den im Folgenden beschriebenen Verbindungen wird das Metallatom vollständig von Ammoniakmolekülen abgeschirmt, so dass zwischen dem Metallatom und dem Dicyanamidanion keine koordinative Bindung zustandekommt. Stattdessen wird das Dicyanamid reichhaltig über Wasserstoffbrückenbindungen von freien und metallgebundenen Ammoniakmolekülen koordiniert.

#### 3.5.1 Hexaamminkupfer(II)-dicyanamid-Ammoniakat (1/2)

##### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

1 g (4,14 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und 0,737 g (8,28 mmol)  $\text{NaC}_2\text{N}_3$  werden je in 5 mL Wasser gelöst und die Dicyanamidlösung zur  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung getropft. Bereits beim ersten Tropfen entsteht ein grüner Niederschlag. Nach vollständiger Zugabe und Rühren war ein türkisgrüner flockiger Feststoff entstanden, der farblich festem  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  sehr ähnelt. Die Flocken wurden mit einem Büchnertrich-

ter abgesaugt und mit Ethanol und Wasser gewaschen. Das im Exsiccator über  $P_4O_{10}$  getrocknete Produkt wurde ohne weitere Analyse so lange Spatelspitze für Spatelspitze in wenige mL flüssigem Ammoniak gegeben, bis sich nicht mehr alles löste. Nach vier Tagen bei  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$  war eine klare blaue Lösung entstanden, unter der nach sechs Monaten bei  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  blaue Krusten gewachsen waren, von denen ein Stückchen abgebrochen und einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen wurde.

Summenformel	$C_4H_{24}CuN_{14}$
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0,2 \times 0,1 \times 0,1$
$\varphi$ -Inkrement/ $^{\circ}$	2,6
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	10
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	6,8383(14)
$b/\text{\AA}$	7,1840(14)
$c/\text{\AA}$	9,0068(18)
$\alpha/^{\circ}$	95,23(3)
$\beta/^{\circ}$	101,09(3)
$\gamma/^{\circ}$	107,06(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	409,93(14)
Z	1
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	331,91
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,344
F (000)	175
$\mu (\text{MoK}_{\alpha})/\text{mm}^{-1}$	1,345
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/ $^{\circ}$	2,33 bis 25,47
Gesamtzahl der Reflexe	4894
symmetrieunabhängige Reflexe	1428
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1222
Parameter	136
Einschränkungen	0
$R_1$ (alle Daten)	0,0338
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0285
$wR_2$ (alle Daten)	0,0679
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0669
GooF	0,940
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,531
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,190

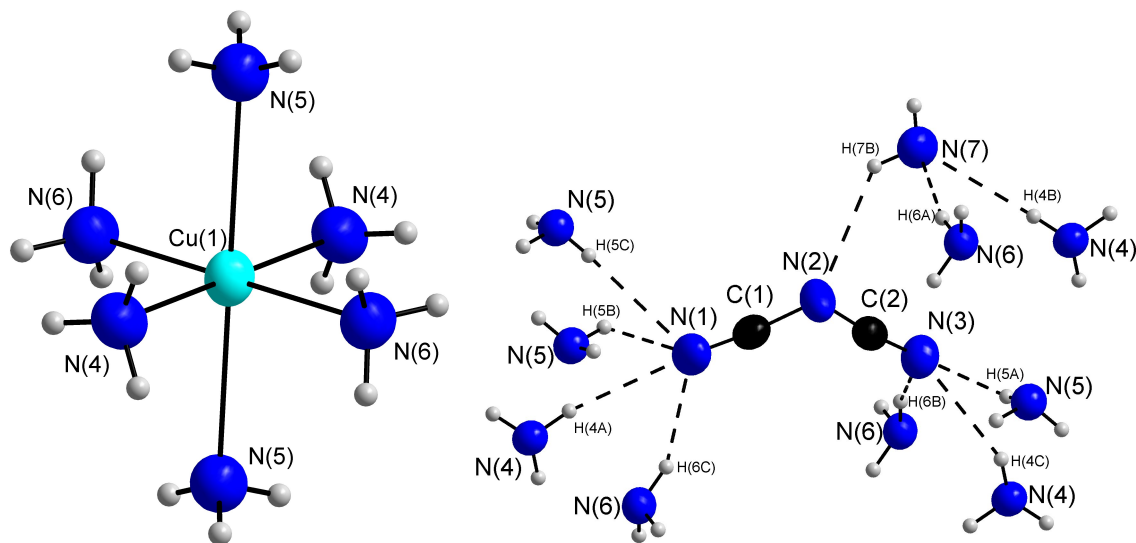
**Tabelle 9:** Einkristallstrukturdaten von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Bis auf das Kupferatom Cu(1), welches sich auf dem Inversionszentrum 1c befindet, liegen alle Atome auf allgemeinen WYCKOFF-Positionen 2i. Cu(1) ist von drei symmetrieunabhängigen Ammoniakmolekülen N(4) bis N(6) umgeben, welche durch die Inversion am Kupferatom dessen sechsfache Koordination bilden. Der Koordi-



nationspolyeder lässt sich am ehesten als eine leicht verzerrte tetragonale Bipyramide beschreiben.



**Abbildung 30:** Koordinationssphäre des Kupfer-Kations und des Dicyanamidions mit dem freien Ammoniakmolekül.

Die Koordinationssphäre dieses Kupferatoms ist vergleichbar mit derjenigen in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (siehe S. 46). Auch hier findet man insgesamt vier Ammoniakmoleküle mit einem kürzeren Cu–N-Abstand von 2,0432(24) Å bzw. 2,0412(23) Å. Aufgrund des signifikant längeren Abstandes Cu(1)–N(5) mit 2,4698(27) Å kann hier eindeutig von einer JAHN-TELLER-Verzerrung ausgegangen werden. [85] Die Absolutwerte der Abstände sind mit denen in der Diskussion bei  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  vergleichbar. Ebenso bildet das Kupfer-Ion durch die sechsfache Koordination der Ammoniakmoleküle in dieser Verbindung keine kovalente Bindung zum Anion aus.

Das Dicyanamidion mit seinen Atomen C(1), C(2) und N(1) bis N(3) stellt aufgrund seiner negativen Ladung und seiner vielen freien Elektronenpaare einen geeigneten Acceptor für Wasserstoffbrückenbindungen dar (Abb. 30). Dabei sind die endständigen Stickstoffatome N(1) und N(2) mit vier bzw. drei H-Brücken deutlich besser als Acceptor geeignet als das mittlere Stickstoffatom N(3), zu dem lediglich eine Wasserstoffbrücke ausgebildet wird. Dies steht im Einklang mit MO-Berechnungen, denen zufolge der Cyanostickstoff mit –1,154 eine wesentlich höhere Ladungsdichte besitzt als der Amidstickstoff mit –0,554. [114] Die H-Brücke

zu N(2) wird vom einzigen symmetrieunabhängigen Ammoniakmolekül N(7) über H(7B) gebildet, welches nicht an Cu(1) koordiniert ist. N(7) ist wiederum Akzeptor von zwei Wasserstoffbrücken aus der Koordinationssphäre von Cu(1), sodass die metallkoordinierenden Ammoniakmoleküle die maximale Anzahl von neun symmetrieunabhängigen H-Brücken ausbilden. Für H(7A) und H(7C) konnten auf Grundlage des VAN DER WAALS-Kriteriums keine Wasserstoffbrücken gefunden werden.

Abb. 31 zeigt die Elementarzelle entlang  $a$  von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  mit der vollständigen Koordination der beiden in ihr enthaltenen Dicyanamid-Ammoniak-Einheiten durch Kupfer-Hexammin-Komplexe.

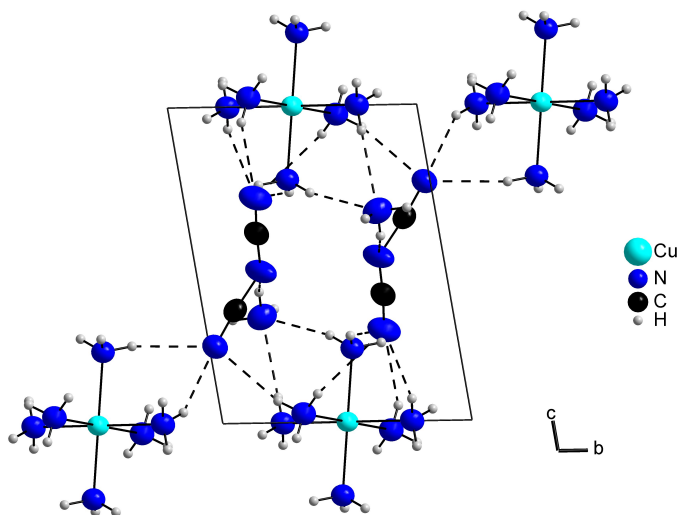


Abbildung 31: Elementarzelle von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , Blick entlang  $a$

Da diese Kupfer-Komplexe stets unterschiedliche Dicyanamid-Ammoniak-Baugruppen koordinieren, entsteht dadurch der dreidimensionale Aufbau dieser Verbindung.

### 3.5.2 Hexaammincadmium(II)-dicyanamid-Ammoniakat (1/2)

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

1 g (3,90 mmol)  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) wurden in 15 mL kaltem Wasser gelöst. 0,694 g (7,80 mmol)  $\text{NaC}_2\text{N}_3$  (Fluka,  $\geq 96\%$ ) wurden in 5 mL Wasser gelöst und mit einer Pasteurpipette zur ersten Lösung getropft. Dabei bildete sich im Gegensatz zum Zink zunächst keinerlei Niederschlag, das Gemisch war wie die beiden einzelnen Lösungen farblos. Das Lösungsgemisch wurde neun Tage in einem Becherglas

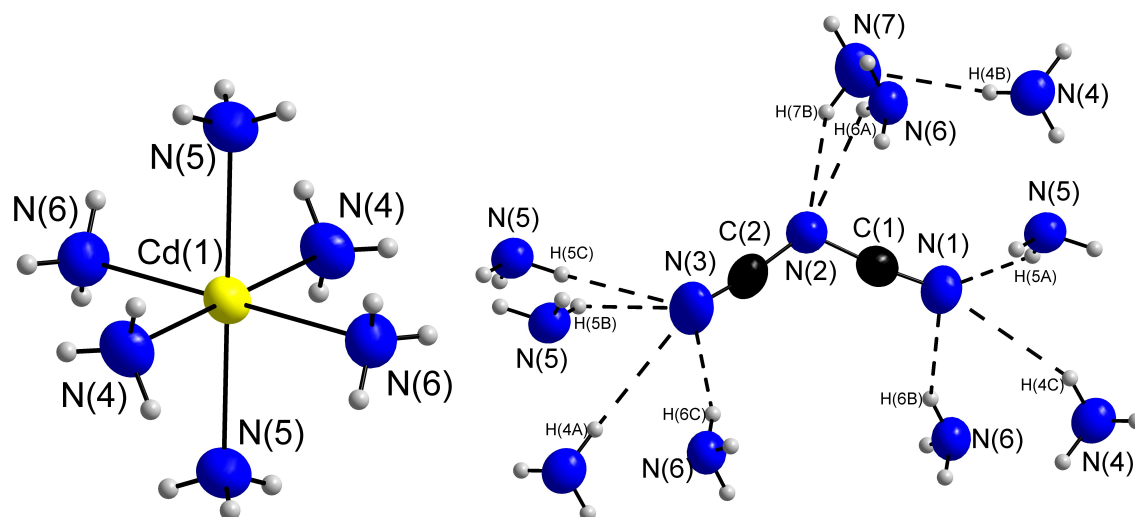
im Abzug stehen gelassen, bis nahezu das gesamte Lösungsmittel verdampft war und sich am Becherglasboden große farblose Kristalle gebildet hatten. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Mutterlauge wurden die Kristalle mit kaltem Ethanol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ohne weitere Analyse wurden 0,561 g (2,29 mmol) dieser farblosen Kristalle in ein Schlenkgefäß gegeben und Ammoniak aufkondensiert. Da sich nach zwei Wochen bei  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  kein Bodenkörper gebildet hatte, wurde das Volumen des Lösungsmittels bis auf wenige mL eingengt. Nach vier Monaten bei  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  hatte sich am Boden des Schlenkgefäßes eine farblose Kruste gebildet, von der ein Splitter abgebrochen wurde und der Einkristallstrukturanalyse zugeführt wurde.

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{24}\text{CdN}_{14}$
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0,1 \times 0,5 \times 0,5$
$\varphi$ -Inkrement/ $^{\circ}$	2,6
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	1
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	6,9632(14)
$b/\text{\AA}$	7,3769(15)
$c/\text{\AA}$	9,0480(18)
$\alpha/^{\circ}$	93,71(3)
$\beta/^{\circ}$	104,14(3)
$\gamma/^{\circ}$	107,04(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	426,21(15)
Z	1
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	380,77
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,484
F (000)	194
$\mu (\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1,294
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/ $^{\circ}$	2,35 bis 25,47
Gesamtzahl der Reflexe	7791
symmetrieunabhängige Reflexe	1485
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1483
Parameter	136
Einschränkungen	0
$R_1$ (alle Daten)	0,0253
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0253
$wR_2$ (alle Daten)	0,0663
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0663
GooF	1,115
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,684
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,325

**Tabelle 10:** Einkristallstrukturdaten von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

### Strukturbeschreibung und Diskussion

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  ist strukturell sehr eng verwandt mit dem Kupferanalogon  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , es kristallisiert in der selben Raumgruppe und die Zellparameter sind ebenfalls sehr ähnlich. Wie  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  besitzt diese Cadmiumverbindung ein symmetrieeunabhängiges Cadmium-Kation  $\text{Cd}(1)$  auf dem Inversionszentrum  $1a$ , alle anderen Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen  $2i$ .  $\text{Cd}(1)$  ist von drei symmetrieeunabhängigen Ammoniakmolekülen  $\text{N}(4)$ ,  $\text{N}(5)$  und  $\text{N}(6)$  umgeben, die durch Anwendung der Inversion auf der  $\text{Cd}$ -Lage die Koordinationszahl 6 erfüllen. Im Gegensatz zur Kupferverbindung konnte beim Hexaammincadmium-Komplex als  $d^{10}$ -Ion erwartungsgemäß keine signifikante JAHN-TELLER-Verzerrung beobachtet werden, die Metall–Ligand-Abstände unterscheiden sich untereinander nur relativ wenig mit  $2,3529(26)$  Å für  $\text{N}(5)$ ,  $2,3729(26)$  Å für  $\text{N}(6)$  und  $2,3729(29)$  Å für  $\text{N}(4)$ . Die beiden letzten Werte sind zufällig gleich.



**Abbildung 32:** Koordinationssphäre des Cadmium-Kations und des Dicyanamidions mit dem freien Ammoniakmolekül.

Das Dicyanamid-Ion im  $\text{Cd}$ -Salz hat eine sehr ähnliche Wasserstoffbrückenbindungsumgebung wie im  $\text{Cu}$ -Salz. So werden die endständigen Stickstoffatome  $\text{N}(1)$  und  $\text{N}(3)$  in der  $\text{Cd}$ -Verbindung durch die gleichen Ammoniakmoleküle koordiniert wie in der  $\text{Cu}$ -Verbindung. Der deutlichste Unterschied liegt beim Ammoniakmolekül  $\text{N}(6)$  mit dem Proton  $\text{H}(6\text{A})$ , welches hier, anders als im  $\text{Cu}$ -Salz, eine Wasserstoffbrückenbindung zum zentralen Stickstoffatom  $\text{N}(2)$  des Dicyanamids ausbildet und das nicht-metallkoordinierende Ammoniakmolekül  $\text{N}(7)$

dem Ammoniakmolekül N(4) mit dem Proton H(4B) alleine als Akzeptor überlässt. Auch die beiden Protonen H(7A) und H(7C) an N(7) finden keinen Wasserstoffbrückenakzeptor innerhalb des VAN DER WAALS-Kriteriums wie in der Cu-Verbindung.

Folgerichtig erkennt man auch in der Projektion der Elementarzelle entlang der kristallografischen *b*-Achse Hexaammincadmium-Komplexe, die von Dicycyanamid-Ammoniak-Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden werden.

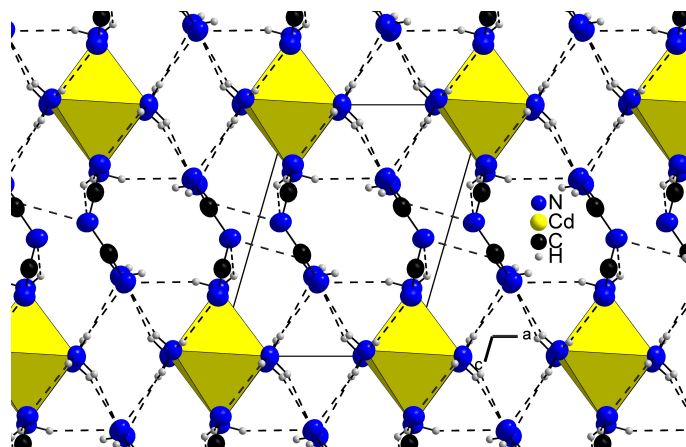


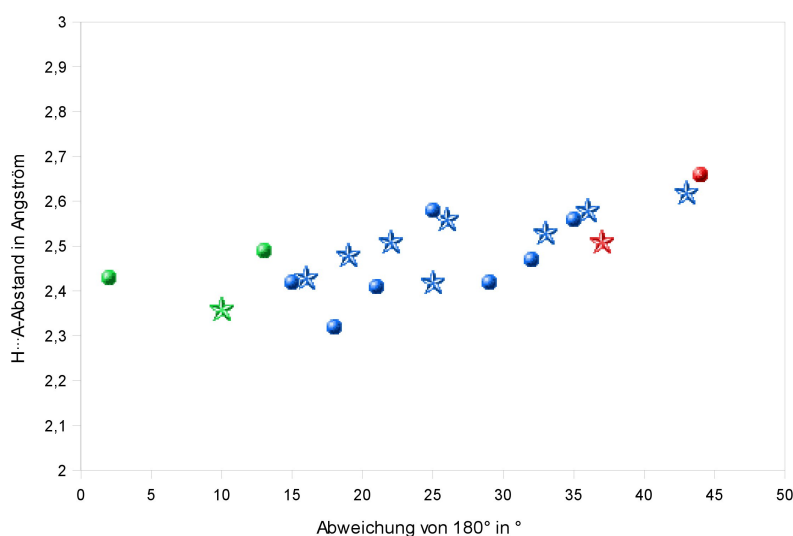
Abbildung 33: Elementarzelle von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , Blick entlang *b*

### 3.5.3 Zusammenfassender Überblick über alle auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen

Um eine aussagekräftige Statistik ähnlich wie bei den Aziden erstellen zu können, sollten noch mehrere Dicyanamide von Übergangsmetallen untersucht werden. Trotzdem seien auch hier alle auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen zusammengefasst. In beiden Dicyanamiden findet man drei verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen:

Donor	Acceptor
Ammoniak (Ligand)	Dicyanamidion (N endständig)
Ammoniak (Solvat)	Dicyanamidion (N zentral)
Ammoniak (Ligand)	Ammoniak (Solvat)

Ebenso wie bei den Aziden soll durch Auftragung des Wasserstoffbrückenbindungsabstands gegen die Bindungswinkelabweichung von  $180^\circ$  eine energetische Abschätzung der Bindungsarten erfolgen.



**Abbildung 34:** Winkel-Abstand-Statistik verschiedener H-Brücken in Übergangsmetall-dicyanamiden: Ligand-Ammoniak...Dicyanamid, Solvat-Ammoniak...Dicyanamid und Ligand-Ammoniak...Solvat-Ammoniak (Cu = Kreis, Cd = Stern).

Bezüglich des H...A-Abstandes bewegen sich alle drei Kategorien in einem engen Bereich. Allerdings scheinen insbesondere die Winkelabweichungen bei der Betrachtung der Mittelwerte eine gewisse Abstufung zuzulassen:

Wasserstoffbrücke	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	Winkelabweichung von $180^\circ$ in $^\circ$
Ligand-NH <sub>3</sub> $\cdots$ Solvat-NH <sub>3</sub>	2,43	8,3
Ligand-NH <sub>3</sub> $\cdots$ Dicyanamid	2,49	26,3
Solvat-NH <sub>3</sub> $\cdots$ Dicyanamid	2,59	40,5

Obwohl aufgrund der geringen Anzahl der untersuchten Verbindungen eine stichhaltige Zuordnung nicht möglich ist, erscheint es dennoch bemerkenswert, dass man bei den Dicyanamiden zur selben Abstufung der Bindungsarten gelangt wie bei den Aziden.

### 3.6 Ammoniakate von Ammoniumsalzen organischer Säuren

In der Vorgängerarbeit zu dieser Arbeit [5] wurden Ammonium-Ammoniakate vorgestellt, die möglichst große und niedrig geladene Anionen, sogenannte *Zuschaueranionen*, verwendet, welche nicht oder nur kaum als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren, damit sich die Ammonium-Ammoniak-Komplexe möglichst ungestört von anionischen Einflüssen ausbilden konnten. Die Anionen der Carbonsäuren gehören als Oxoanionen genau *nicht* zu dieser Gruppe, da die stark elektronegativen Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe stets einen sehr guten Wasserstoffbrückenakzeptor darstellen. Die Bindungsverhältnisse der Ammonium-Ammoniak-Einheiten in den Carbonsäuresalzen sollen mit denen aus der Vorgängerarbeit verglichen werden und Gemeinsamkeiten oder Unterschiede festgestellt werden.

#### 3.6.1 Bis(ammonium)acetylendicarboxylat-Ammoniakat (1/6)

##### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

Zur Synthese von  $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6\text{NH}_3$  wurden 1 g Acetylendicarbonsäure (MERCK, >97%) in wenigen mL flüssigem Ammoniak in einem Schlenkgefäß gelöst und zunächst einen Monat bei  $-38^\circ\text{C}$  gelagert. Danach wurde der Ansatz zur besseren Kristallisation auf  $-76^\circ\text{C}$  überführt, wobei unter der hellgelben Lösung genau zwei nahezu gleich große farblose trikline Kristalle mit den Kantenlängen  $70 \times 60 \times 40$  mm lagen. Bei Kristallen dieser Größe stellte sich die Kristallpräparation etwas schwieriger dar. Einer der beiden Kristalle wurde möglichst schnell auf den Objektträger überführt und mit dem Skalpell ein kleines Stück so abgeschnitten, dass dieses in das gekühlte Öl fällt. Der Rest des großen Kristalls wurde dann sehr schnell unter Ammoniakfreisetzung trüb. Dieses abgeschnittene Stück war wiederum so groß, dass davon nur ein Splitter der Einkristallstrukturmessung zugeführt wurde.



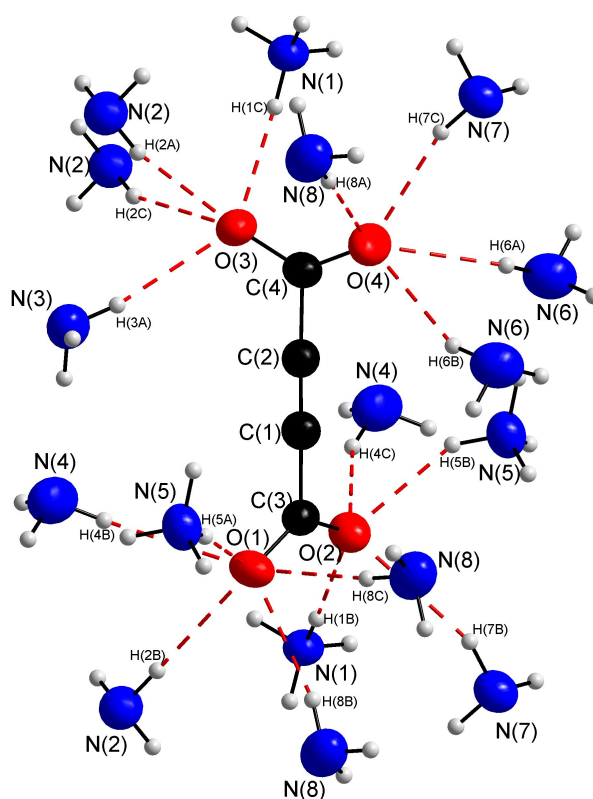
Summenformel	$C_4H_{26}N_8O_4$
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0,3 \times 0,2 \times 0,2$
$\varphi$ -Inkrement/°	1,8
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	4
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	6,6437(13)
$b/\text{\AA}$	10,194(2)
$c/\text{\AA}$	12,289(3)
$\alpha/^\circ$	67,99(3)
$\beta/^\circ$	84,87(3)
$\gamma/^\circ$	87,70(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	768,6(3)
Z	2
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	250,33
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,082
F (000)	276
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0,091
Absorptionskorrektur	empirisch
$\theta$ -Bereich/°	2,15 bis 25,47
Gesamtzahl der Reflexe	10407
symmetrieunabhängige Reflexe	2653
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2143
Parameter	249
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0354
$R_1$ (alle Daten)	0,0410
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0317
$wR_2$ (alle Daten)	0,0800
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0,0768
GooF	0,956
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,225
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,117

Tabelle 11: Einkristallstrukturdaten von  $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{NH}_3$ *Strukturbeschreibung und Diskussion*

Die asymmetrische Einheit besteht ausschließlich aus Atomen auf der allgemeinen Lage 2i (1). Dabei handelt es sich zunächst um die an der Dreifachbindung beteiligten Kohlenstoffatome C(1) und C(2), an die die Carboxylatgruppen C(3) mit O(1) und O(2) bzw. C(4) mit O(3) und O(4) gebunden sind. Ferner sind in der asymmetrischen Einheit zwei Ammoniumionen N(1) und N(5) und sechs Ammoniakmoleküle N(2), N(3), N(4), N(6), N(7) und N(8) enthalten. Der Abstand zwischen den beiden inneren Kohlenstoffatomen C(1)–C(2) ist mit 1,2109(17) Å erwartungsgemäß kürzer als die Atomabstände in den Einfachbindungen C(1)–C(3) (1,4751(18) Å) und C(2)–C(4) (1,4720(18) Å). Sowohl diese Distanzen als auch die C–O-Abstände in den Carboxylatgruppen (1,2451(15) Å bis 1,2539(14) Å) stimmen

sehr gut mit den Abständen in der solvatreien Verbindung überein. [115]

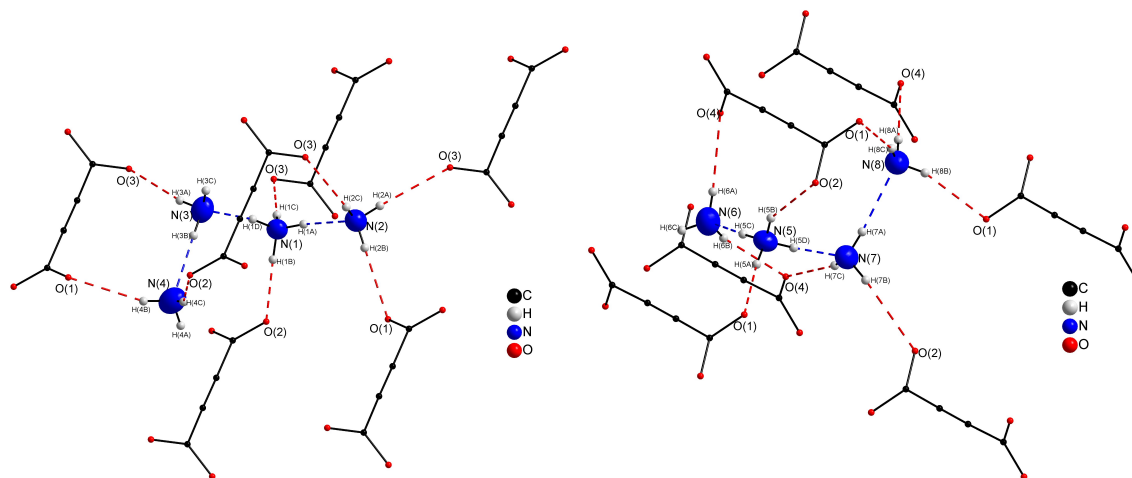
Ein Acetylendicarboxylat-Anion wird an seinen Sauerstoffatomen von insgesamt 13 Ammoniakmolekülen und vier Ammoniumionen koordiniert. Da die Ammoniumionen im Vergleich zu den Ammoniakmolekülen aufgrund ihrer positiven Ladung einen besseren Wasserstoffbrückendonator darstellen, sind die  $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstände der Ammoniumprotonen mit 1,936(18) Å bis 2,141(17) Å im Mittel deutlich kürzer als die  $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstände der Ammoniakprotonen mit 1,950(17) Å bis 2,76(2) Å.



**Abbildung 35:** Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Carboxylatgruppe in  $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6 \text{NH}_3$

Berücksichtigt man ausschließlich  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, so lassen sich zwei zueinander symmetrieunabhängige Ammoniak-Ammonium-Einheiten mit der gleichen Konstitution isolieren, in denen jeweils zwei Ammoniakmoleküle an das Ammoniumion gebunden sind und ein Ammoniakmolekül eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zu einem weiteren Ammoniakmolekül ausbildet. Diese Vierereinheiten bilden weiter die oben beschriebenen Was-

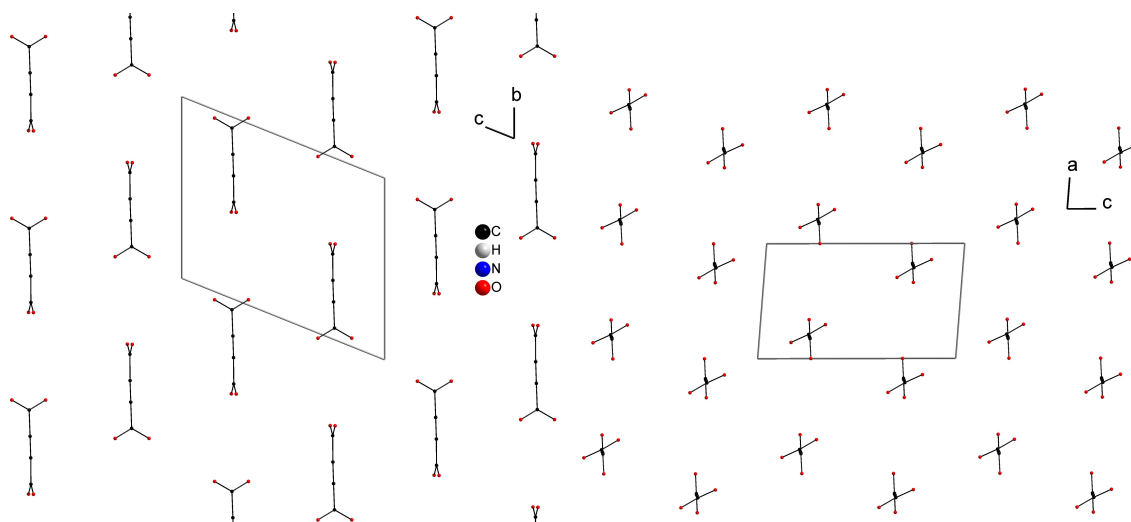
serstoffbrücken zu den Dianionen, wobei die Wasserstoffatome H(3C), H(4A) und H(6C) keinen Acceptor finden.



**Abbildung 36:** Ammonium-Ammoniak-Einheiten mit ihren Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6 \text{NH}_3$

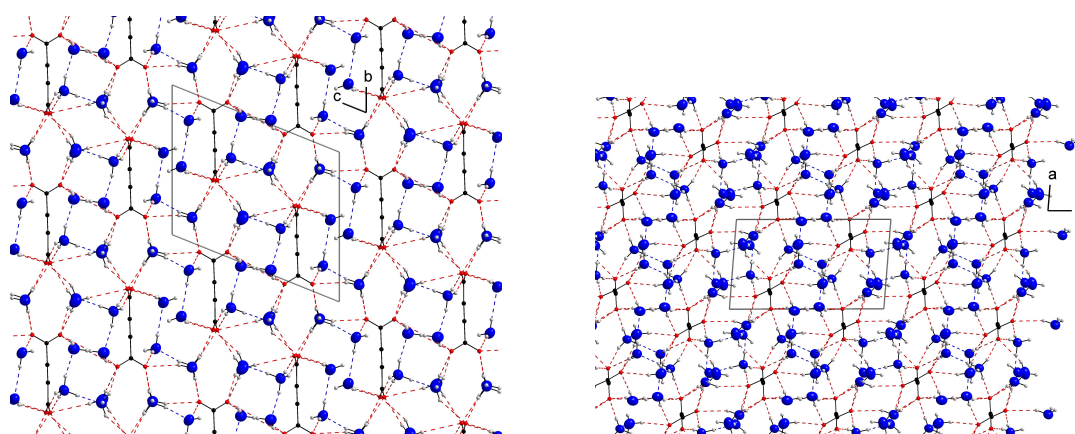
Die  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstände der Ammoniumionen zu den benachbarten Ammoniakmolekülen sind mit 1,854(19) Å bis 1,983(16) Å erwartungsgemäß deutlich kürzer als die  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstände zwischen zwei Ammoniakmolekülen (2,26(2) Å und 2,294(18) Å) der ersten und der zweiten Koordinationssphäre eines Ammoniumions.

Die Acetylendicarboxylatdianionen sind allesamt entlang der kristallografischen *b*-Achse ausgerichtet, so dass dadurch parallele Reihen von verdrehten Dianionen entstehen.



**Abbildung 37:** Anionenteilstruktur von  $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6 \text{NH}_3$

Die Zwischenräume der Anionenreihen werden ausgefüllt durch die oben beschriebenen kationischen Einheiten, welche die Anionen untereinander verknüpfen.



**Abbildung 38:** Gesamte Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6\text{NH}_3$

### 3.6.2 Ammoniumpentanoat-Ammoniakat (1/1)

## Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

1 mL Pentansäure (*Valeriansäure*) (MERCK, >98%) wurden in einen Schlenk gegeben und einige mL Ammoniak bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufkondensiert. Bereits während der Kondensation hat sich das Volumen der gefrorenen Säure vermutlich unter Bildung des Ammoniumsalzes deutlich erhöht. Zum Lösen des Feststoffes wurde der Ansatz sechs Wochen bei  $-38^{\circ}\text{C}$  gelagert, um dann bei  $-76^{\circ}\text{C}$  auskristallisieren zu können. Nach wenigen Wochen sind sehr viele farblose Kristallplättchen ent-

standen, von denen ein geeignetes im Öl zerdrückt wurde und dieser Splitter der Einkristallstrukturanalyse zugeführt wurde.

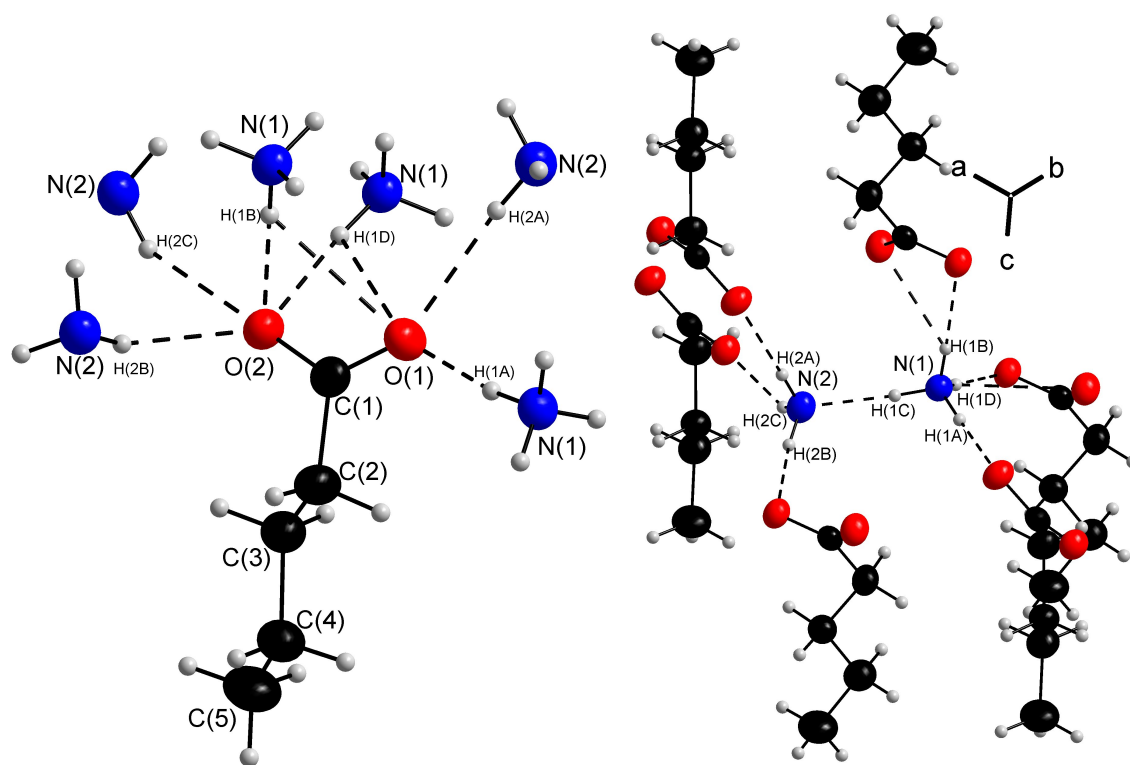
Summenformel	$C_5H_{16}N_2O_2$
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0,2 \times 0,2 \times 0,05$
$\varphi$ -Inkrement/°	0,9
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	2,5
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /Å	9,5886(19)
<i>b</i> /Å	7,3484(15)
<i>c</i> /Å	23,616(5)
Volumen/Å <sup>3</sup>	1664,0(6)
Z	8
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	136,20
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,087
F (000)	608
$\mu$ (Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> )/mm <sup>-1</sup>	0,083
Absorptionskorrektur	empirisch
$\theta$ -Bereich/°	2,74 bis 25,45
Gesamtzahl der Reflexe	20789
symmetrieunabhängige Reflexe	1538
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1212
Parameter	146
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0613
$R_1$ (alle Daten)	0,0531
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0372
$wR_2$ (alle Daten)	0,0859
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0813
GooF	0,965
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,243
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,126

**Tabelle 12:** Einkristallstrukturdaten von  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Die asymmetrische Einheit dieser Verbindung besteht aus der Kohlenstoffkette C(1) bis C(5) und den beiden Sauerstoffatomen O(1) und O(2) des Pentanoats, einem Ammoniumion N(1) und einem Ammoniakmolekül N(2), wobei sich alle Atome ausschließlich auf allgemeinen Lagen 8c befinden. Der Kohlenwasserstoffrest des Säureanions weist die erwartete gestaffelte Konformation auf, wobei die Carboxylatgruppe um gut 45° dazu gedreht ist. Die C–C-Bindungslängen liegen alle im sehr engen Bereich von 1,5258(21) Å bis 1,5291(19) Å und damit nahe bei den typischen Abständen für C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindungen von 1,54 Å und C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindungen von 1,51 Å. [116] Da der Diederwinkel O(1)–C(1)–C(2)–

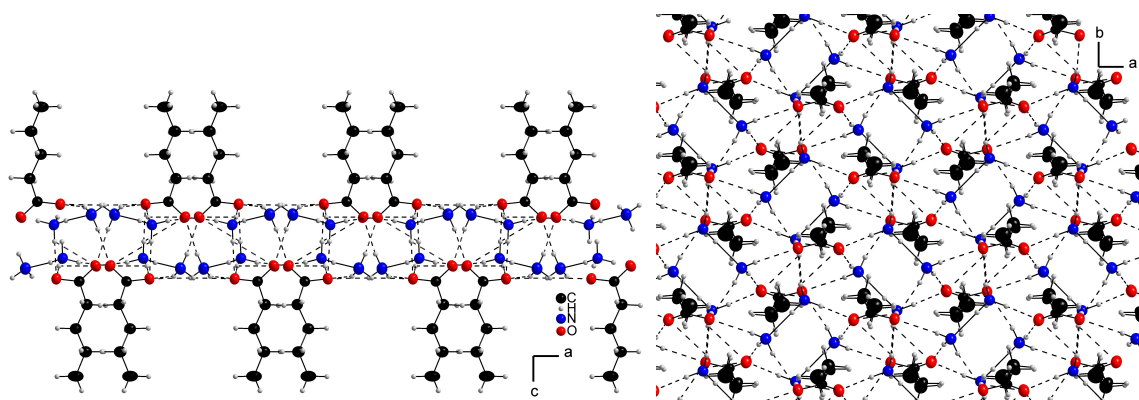
O(2) mit  $179,86(19)^\circ$  sehr nahe bei  $180^\circ$  liegt, kann das Kohlenstoffatom C(1) als  $sp^2$ -hybridisiert beschrieben werden. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen liegen mit  $1,2566(16) \text{ \AA}$  für O(2) und  $1,2742(16) \text{ \AA}$  für O(1) zwischen den gängigen Werten für eine  $C(sp^2)$ -O-Einfachbindung und -Doppelbindung von  $1,35 \text{ \AA}$  bzw.  $1,21 \text{ \AA}$ . [116] Jedes der beiden Sauerstoffatome ist Akzeptor von insgesamt vier Wasserstoffbrückenbindungen, wobei jeweils zwei H-Brücken eines jeden Sauerstoffatoms das selbe Wasserstoffatom besitzen und damit zwei zweifach gebaltete Wasserstoffbrückenbindungen auftreten (siehe Abb. 39, links), die jedoch zu O(2) eine deutlich kürzere Bindungslänge besitzen als zu O(1), so dass O(2) als stärker koordiniert betrachtet werden kann.



**Abbildung 39:** Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylatgruppe und der Ammonium-Ammoniak-Einheit in  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

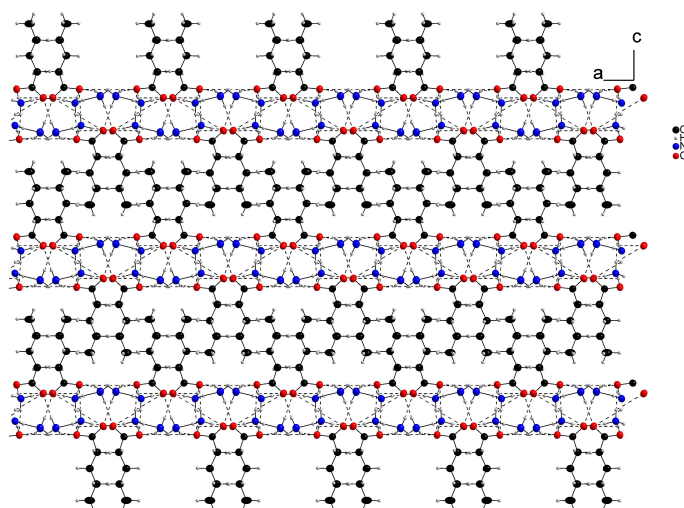
Jedes Proton der beiden stickstoffhaltigen Teilchen ist Teil einer Wasserstoffbrückenbindung, wobei lediglich eine H-Brücke vom Ammoniumion zum Ammoniakmolekül gebildet wird. Bei allen anderen handelt es sich um  $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken (siehe Abb 39, rechts). Beim Betrachten der rechten Abbildung fällt bereits auf, dass die Kohlenwasserstoffketten alle entlang der *c*-Achse ausgerichtet sind. Tatsächlich werden einzelne Ammonium-Ammoniak-Einheiten un-

tereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen über Carboxylat-Sauerstoffatome zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft, so dass die unpolaren Reste der Pentanoat-Anionen von diesem Netzwerk wegzeigen (Abb. 40, links).



**Abbildung 40:** Zweidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang  $b$ -Achse und entlang  $c$ -Achse

Zwischen den Kohlenwasserstoffketten befinden sich noch ausreichend Freiräume, in denen noch weitere solcher Ketten Platz haben. Diese Lücken werden dadurch gefüllt, indem die einzelnen Netzwerke mit ihren unpolaren Seitenketten übereinandergestapelt werden wie gestapelte Doppelbürsten, die mit ihren Borsten ineinandergreifen. Diese Struktur lässt sich somit als abwechselnde Abfolge von Schichten mit ionischer bzw. Dipolwechselwirkung zwischen Ammoniumionen, Ammoniakmolekülen und Carboxylatgruppen und Dispersionswechselwirkung zwischen den unpolaren Kohlenwasserstoffketten beschreiben.



**Abbildung 41:** Drei Schichten von zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerken, verbunden durch Dispersionswechselwirkung in  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang  $b$ -Achse

### 3.6.3 Ammoniumhexanoat-Ammoniakat (1/1)

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

1 mL Hexansäure wurde in ein Schlenkgefäß gegeben und einige mL Ammoniak bei  $-78^\circ\text{C}$  aufkondensiert. Dabei war eine Zunahme des Volumens der gefrorenen Säure durch Bildung des Ammoniumsalzes zu beobachten. Zum Lösen dieses Salzes wurde das Schlenkgefäß zwei Monate bei  $-38^\circ\text{C}$  gelagert und dann mehrere Wochen auf  $-76^\circ\text{C}$  abgekühlt, so dass farblose prismatische Kristalle wachsen konnten, von denen ein geeigneter zur Röntgenstrukturanalyse herangezogen wurde.

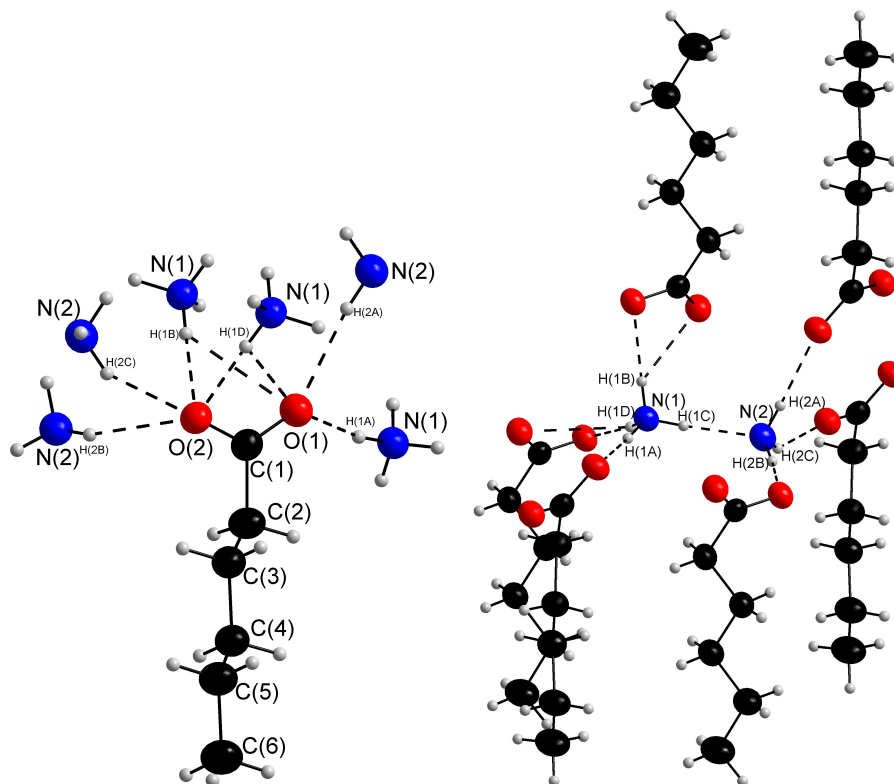


Summenformel	$C_6H_{18}N_2O_2$
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0,3 \times 0,3 \times 0,1$
$\varphi$ -Inkrement/°	1,7
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	10
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	13,105(3)
$b/\text{\AA}$	9,6679(19)
$c/\text{\AA}$	7,2934(15)
$\beta/^\circ$	90,87(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	924,0(3)
Z	4
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	150,22
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,080
F (000)	336
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0,080
Absorptionskorrektur	empirisch
$\theta$ -Bereich/°	2,62 bis 25,52
Gesamtzahl der Reflexe	12238
symmetrieunabhängige Reflexe	1642
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1298
Parameter	163
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0437
$R_1$ (alle Daten)	0,0437
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0326
$wR_2$ (alle Daten)	0,0832
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0796
GooF	0,990
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,210
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,139

Tabelle 13: Einkristallstrukturdaten von  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ *Strukturbeschreibung und Diskussion*

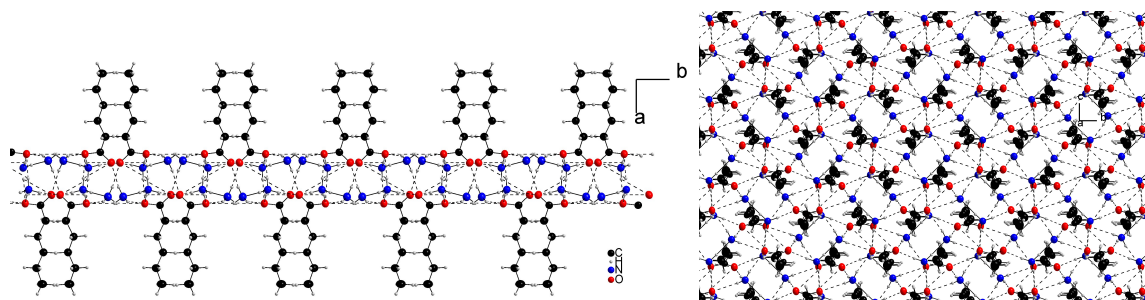
Diese Verbindung ist sehr ähnlich aufgebaut wie das zuvor beschriebene Penta-  
noat. Auch hier besteht die asymmetrische Einheit aus einem Säureanion mit den  
Kohlenstoffatomen C(1) bis C(6) und O(1) und O(2) in der Carboxylatgruppe. Wei-  
ter findet man ebenfalls ein Ammoniumion N(1) und ein Ammoniakmolekül N(2).  
Sämtliche Atome befinden sich auf der allgemeinen WYCKOFF-Lage  $4e$ . Der Kohlen-  
wasserstoffrest des Säureanions weist die erwartete gestaffelte Konformation auf,  
die Carboxylatgruppe ist um etwa  $45^\circ$  dazu gedreht. Die Bindungslängen der Koh-  
lenstoffatome bewegen sich im Bereich von  $1,5221(20) \text{ \AA}$  bis  $1,5275(18) \text{ \AA}$ . Sie korre-  
lieren ebenso wie die O–C-Bindungslängen mit  $1,2565(14) \text{ \AA}$  und  $1,2734(14) \text{ \AA}$  recht  
gut mit den typischen Mittelwerten [116], wobei speziell die O–C-Abstände gera-  
dezu eklatant den Werten des Pentanoats ähneln. Die Koordinationsumgebung des

Carboxylat-Kohlenstoffatoms ist erwartungsgemäß nahezu planar. Die Bindungsverhältnisse bezüglich der Art der Wasserstoffbrückenbindungen sind in dieser Verbindung mit denen des Pentanoats *identisch* (siehe dort S. 79 und Abb. 42).

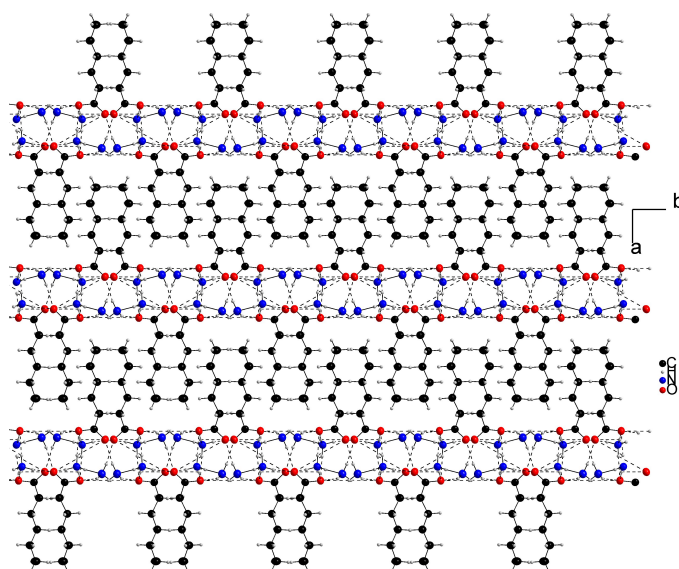


**Abbildung 42:** Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylatgruppe und der Ammonium-Ammoniak-Einheit in  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

Auch im Hexanoat sind die unpolaren Kohlenwasserstoffketten wie im Pentanoat in eine Richtung parallel bzw. antiparallel angeordnet. Zwischen den Ketten befinden sich ebenfalls Zwischenräume, so dass das beim Pentanoat Gesagte hier analog gilt.



**Abbildung 43:** Zweidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang *c*-Achse und entlang *a*-Achse



**Abbildung 44:** Drei Schichten von zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerken verbunden durch Dispersionswechselwirkung in  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang  $c$ -Achse

*Strukturelle Verwandtschaft von Ammoniumpentanoat-Ammoniakat (1/1) und Ammoniumhexanoat-Ammoniakat (1/1)*

Vergleicht man die Zellparameter des Pentanoats und des Hexanoats miteinander, so erkennt man eine auffällige Übereinstimmung.

Hexanoat	Pentanoat	Abweichung Pentanoat bzgl. Hexanoat
$a = 13,105(3)$	$c/2 = 11,808(3) \text{ \AA}$	$1,297 \text{ \AA} (9,9\%)$
$b = 9,6679(19)$	$a = 9,5886(19) \text{ \AA}$	$0,0793 \text{ \AA} (0,8\%)$
$c = 7,2934(15)$	$b = 7,3485(15) \text{ \AA}$	$0,0551 \text{ \AA} (0,8\%)$
$\beta = 90,87(3)^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$0,87^\circ$

Die zweite und die dritte Zellkantenlänge sind sehr ähnlich und weichen nur im Subprozentbereich voneinander ab. Die halbe Elementarzelle  $c$  im Pentanoat ist zwar über  $1 \text{ \AA}$  kürzer, allerdings sind genau entlang dieser Richtung die aliphatischen Reste der Carboxylatanionen angeordnet, die im Hexanoat um eine Methyleneinheit länger sind. Deshalb ist der Unterschied im ersten Parameter so stark. Zusätzlich weicht der monokline Winkel nur sehr wenig von  $90^\circ$  ab, so dass auch dadurch eine Verwandtschaft beider Verbindungen vermutet werden kann.

Tatsächlich kann eine Symmetrieverwandtschaft beider Kristallstrukturen über eine gemeinsame Obergruppe beider Raumgruppen auf Grundlage des Vergleichs der Zellparameter gefunden werden (siehe Abb. 45).

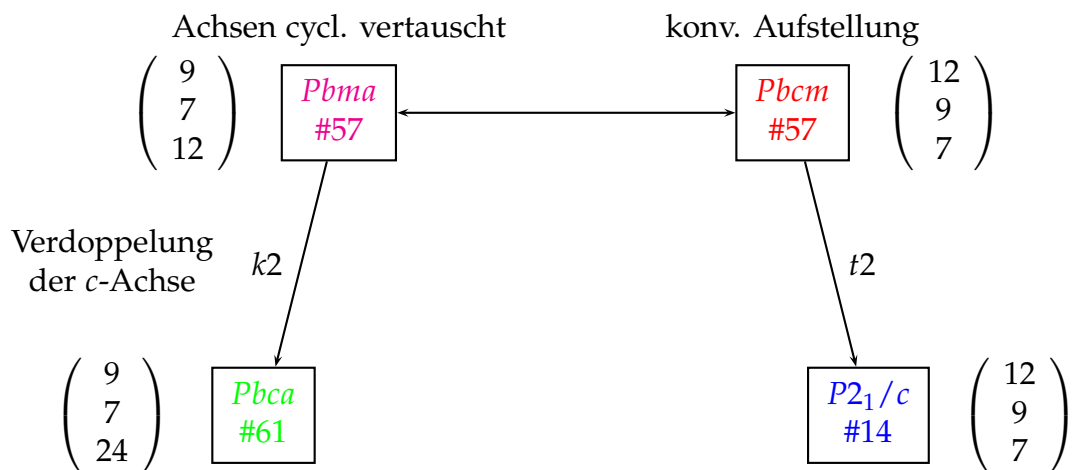


Abbildung 45: Symmetriebeziehung zwischen  $P2_1/c$  und  $Pbca$

Um Abb. 45 leichter verständlich zu machen, wurden bei jeder Raumgruppe die ganzzahligen Zellparameter angegeben. Der Wert 12 entspricht der  $a$ -Achse im Hexanoat bzw. der halben  $c$ -Achse im Pentanoat. Die Raumgruppe  $Pbca$  kann durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 durch Verdoppelung der  $c$ -Achse aus der Obergruppe  $Pbma$  abgeleitet werden, so dass die  $c$ -Achse in  $Pbma$  nur noch die halbe Länge besitzt. Durch Umstellung in die konventionelle Aufstellung  $Pbcm$  werden die Zellachsen cyclisch nach unten vertauscht, so dass 12 die neue  $a$ -Achse wird. Diese konventionelle Raumgruppe kann nun durch einen translationengleichen Übergang mit dem Index 2 durch Symmetrieabbau in die Raumgruppe  $P2_1/c$  überführt werden, *ohne* dass eine Transformation der Achsen notwendig wird. Am Ende des Weges landet man also bei der Raumgruppe des Hexanoats in der richtigen Aufstellung der Zellachsen.

Mit Hilfe dieser Überlegungen lässt sich etwa mutmaßen, dass von Ammoniumhexanoat-Ammoniakat (1/1) eine Hochtemperaturmodifikation existieren könnte, die zugleich eine Hochdruckmodifikation sein muss, da diese Ammoniakate bei Raumtemperatur unter Normaldruck sich zersetzen und Ammoniak

abgegeben.

### 3.6.4 Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3)

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

$\text{NH}_4\text{PhCOO} \cdot 3\text{NH}_3$  wurde als Nebenprodukt einer geplanten Umsetzung von 1 g Cadmiumbenzoat mit 0,69 g Benzoesäure im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 in flüssigem Ammoniak erhalten, wobei der Ansatz mehrmals zwischen  $-38^\circ\text{C}$  und  $-76^\circ\text{C}$  hin- und hergewechselt werden musste um ausreichend große Kristalle zu erhalten. Diese Verbindung kristallisiert aus flüssigem Ammoniak als farblose, z.T. schichtartig zusammengewachsene Plättchen, welche nach sorgfältiger Trennung für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0,5 \times 0,1 \times 0,1$
$\varphi$ -Inkrement/ $^\circ$	1,0
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	1
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
$a/\text{\AA}$	7,9107(16)
$b/\text{\AA}$	11,867(2)
$c/\text{\AA}$	23,492(5)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2205,4(8)
Z	8
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	190,25
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,146
F (000)	832
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0,085
Absorptionskorrektur	empirisch
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3,10 bis 25,49
Gesamtzahl der Reflexe	12311
symmetrieunabhängige Reflexe	2044
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1458
Parameter	190
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0437
$R_1$ (alle Daten)	0,0616
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0405
$wR_2$ (alle Daten)	0,0961
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0906
GooF	0,983
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,172
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,151

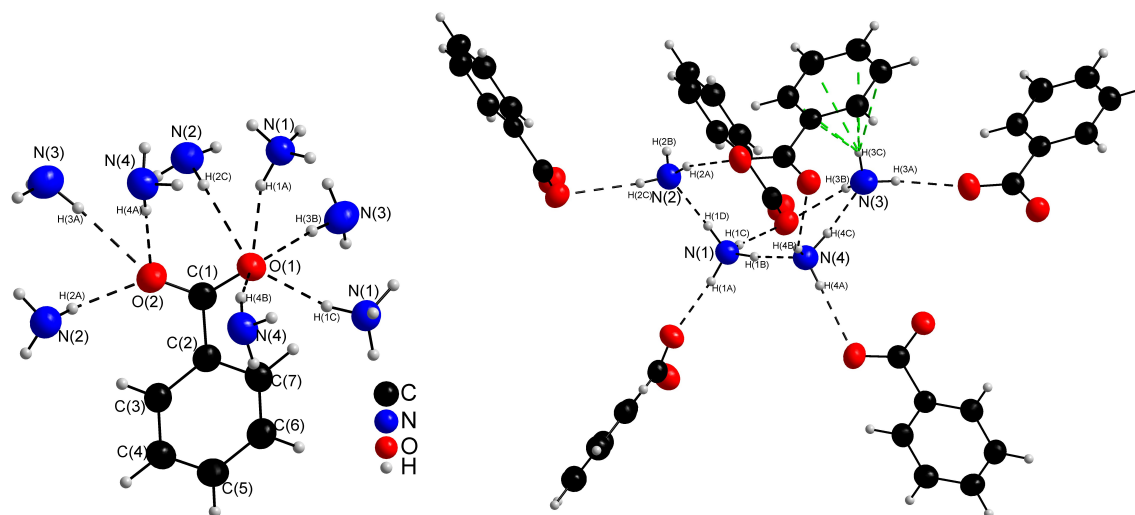
**Tabelle 14:** Einkristallstrukturdaten von Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3)

#### *Strukturbeschreibung und Diskussion*

Sämtliche Atome dieser Verbindung liegen auf allgemeinen Lagen 8c. Die asym-

metrische Einheit besteht aus einem Benzoat-Anion mit den Kohlenstoffatomen C(1) bis C(7) und den beiden Sauerstoffatomen O(1) und O(2). Weiterhin liegen ein Ammoniumion N(1) und drei Ammoniakmoleküle N(2) bis N(4) vor. Der Phenylrest des Benzoations und die Koordinationsumgebung des Carboxylat-Kohlenstoffatoms sind nahezu planar, die Carboxylatgruppe ist um gut  $14^\circ$  gegenüber des aromatischen Rings verdreht. Bei Betrachtung der Abstände der kovalenten Bindungen erkennt man einen hohen Grad an Korrelation mit den typischen Werten. [116] Die Abstände der Kohlenstoffatome im aromatischen Ring bewegen sich im Bereich von  $1,3905(25) \text{ \AA}$  bis  $1,3997(24) \text{ \AA}$  und liegen damit erwartungsgemäß zwischen den Abständen einer  $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Einfachbindung und -Doppelbindung. Der Abstand C(1)–C(2) ist im Vergleich dazu mit  $1,5229(21) \text{ \AA}$  deutlich höher.

Die Sauerstoffatome fungieren als elektronegative Atome als Akzeptoren von mehreren Wasserstoffbrückenbindungen, wobei deren jeweilige Anzahl nicht gleich ist. So bildet O(2) zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei unterschiedlichen Ammoniumionen und drei H-Brücken zu je einem symmetrieunabhängigen Ammoniakmolekül N(2), N(3) und N(4) aus. Bei O(2) fehlen im Vergleich dazu die beiden koordinierenden Ammoniumionen. Auch hier äußert sich der unterschiedliche Koordinationsgrad wie bei den aliphatischen Carbonsäuren im C–O-Abstand. Der Abstand C(1)–O(2) des höher koordinierten Sauerstoffatoms ist mit  $1,2786(20) \text{ \AA}$  signifikant länger als beim geringer koordinierten O(1) mit  $1,2501(19) \text{ \AA}$ .

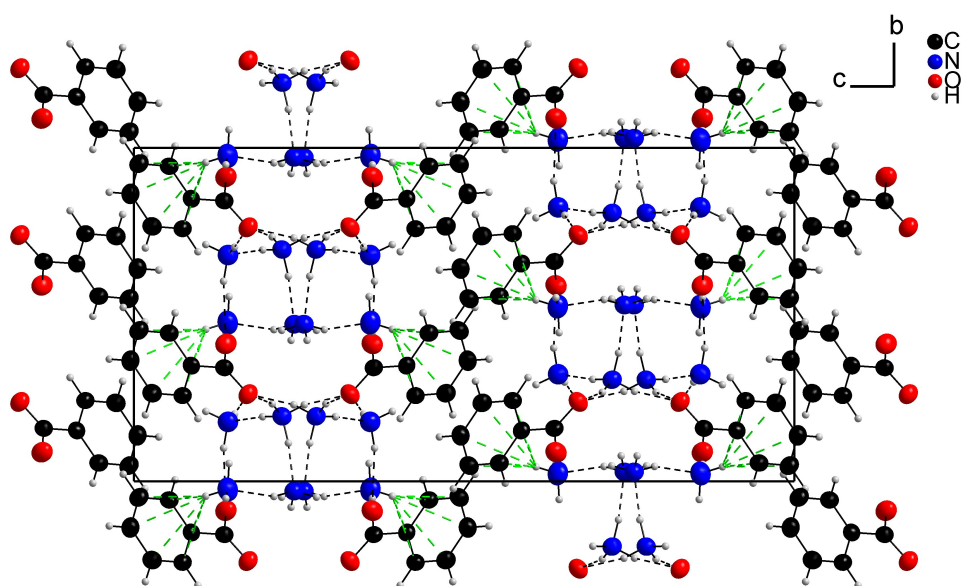


**Abbildung 46:** Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylatgruppe und der Ammonium-Ammoniak-Einheit in Ammoniumbezoat-Ammoniakat (1/3)

Setzt man den Fokus auf die stickstoffhaltigen Teilchen, so erkennt man eine verdrehte Viererkette von über H-Brücken verbundenen Teilchen von drei Ammoniakmolekülen und einem Ammoniumion, welches im Inneren der Kette sitzt. Eine solche Kette wird zwei Mal intern durch Wasserstoffbrücken über Benzoationen verbrückt: Einerseits werden die Ammoniakmoleküle N(2) und N(4) über ein Benzoation durch die Wasserstoffatome H(2A) bzw. H(4B) verbrückt, wobei von den Ammoniakmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen zu unterschiedlichen Sauerstoffatomen ausgebildet werden. Andererseits werden das Ammoniumion N(1) und das Ammoniakmolekül N(3) durch die Wasserstoffatome H(1C) und H(3B) über ein und dasselbe Sauerstoffatom verbrückt, welches für beide Donoren als Akzeptor wirkt. Das Wasserstoffatom H(3C) zeigt nahezu direkt auf das Zentrum des aromatischen Kohlenstoffringes. Mit Hilfe des Programmes L.S.-PLANE des Programmpaketes PLATON [42] wurde an die sechs aromatischen Kohlenstoffatome eine Ringebene angenähert, um davon den Abstand zum H(3C) zu bestimmen, welcher 2,55(3) Å beträgt. Dieser Abstand stimmt recht gut mit dem aus Datenbankauswertungen ermittelten mittleren H...A-Abstand von 2,50(4) Å eines Wasser-Phenyl-Systems überein, [20] so dass hier von einer N-H... $\pi$ (Aromat)-Wasserstoffbrücke ausgegangen werden kann (Abb. 46, rechtes Bild, grün dargestellt). Für H(2B) konnte keine Wasserstoffbrücke gefunden werden.

Abb. 47 zeigt die Projektion der Elementarzelle entlang der kristallografischen  $a$ -

Achse. Auch hier findet man, ähnlich wie bei den aliphatischen Carboxylaten, abwechselnd Schichten von polaren Spezies und unpolaren Kohlenwasserstoffringen. Allerdings sind diese Phenylreste der Benzoatanionen nicht wie die obigen Kohlenwasserstoffketten parallel zur  $c$ -Achse, welche senkrecht durch die wechselnden Schichten verläuft, angeordnet, sondern verkippt dazu, weil das Ammoniakmolekül N(3) über H(3C) durch eine Wasserstoffbrückenbindung eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen einem polaren und einem unpolaren Molekül bzw. Molekülbestandteil ausbildet, welche bei den aliphatischen Verbindungen nicht beobachtet wird.



**Abbildung 47:** Projektion der Elementarzelle von Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3) entlang der  $a$ -Achse. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt schwarz, N-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen grün eingezeichnet.

### 3.6.5 Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

0,5 g (3,0 mmol) Phthalsäure (1,2-Benzoldicarbonsäure, MERCK, z.S.) wurden in ein Schlenkgefäß gegeben und einige mL Ammoniak aufkondensiert und einen Tag bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, wobei eine farblose Lösung ohne Bodenkörper entstand. Nach fünf Wochen bei  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  waren an der Gefäßwand prächtige farblose Kristalle gewachsen, unter der farblosen Lösung befand sich zusätzlich noch weißes Kristallpulver. Die Einkristallerzeugung durch Temperaturniedrigung gelingt bei



dieser Verbindung außerordentlich gut. Da die erhaltenen Einkristalle zu groß für die Röntgenstrukturanalyse waren, musste einer dieser Kristalle zerdrückt werden und ein Splitter davon der Einkristallstrukturanalyse unterzogen werden.

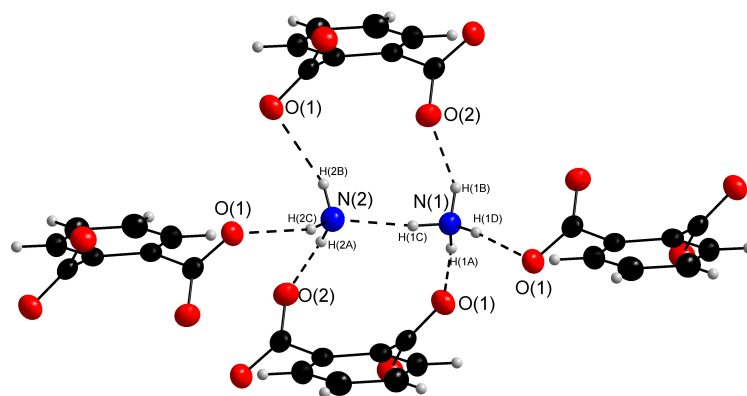
Summenformel	$C_8H_{18}N_4O_4$
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	$0,3 \times 0,2 \times 0,1$
$\varphi$ -Inkrement/°	1,8
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	2
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	14,743(3)
$b/\text{\AA}$	7,7390(15)
$c/\text{\AA}$	12,478(3)
$\beta/^\circ$	124,12(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	1178,5(4)
Z	4
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	234,26
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,320
F (000)	504
$\mu (\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0,106
Absorptionskorrektur	empirisch
$\theta$ -Bereich/°	3,12 bis 25,47
Gesamtzahl der Reflexe	7677
symmetrieunabhängige Reflexe	1090
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	978
Parameter	110
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0357
$R_1$ (alle Daten)	0,0334
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0299
$wR_2$ (alle Daten)	0,0825
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0807
GooF	1,075
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,264
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,166

**Tabelle 15:** Einkristallstrukturdaten von Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Sämtliche Atome dieser Verbindung liegen auf allgemeinen WYCKOFF-Positionen 8f. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Ammoniumion N(1), einem Ammoniakmolekül N(2) und vier Kohlenstoffatomen C(1) bis C(4) und zwei Sauerstoffatomen O(1) und O(2). Da das Phthalat-Anion auf einer zweizähligen Drehachse liegt, die durch die C–C-Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen an der 1,2- und der 4,5-Position verläuft, genügen diese Kohlenstoff- und Sauerstoffatome, um ein vollständiges Phthalatanion zu bilden, das dann folgerichtig aus Paaren von symmetrieabhängigen Atomen besteht.

Der kationische Anteil dieser Verbindung besteht aus einer Ammonium-Ammoniak-Einheit, die durch eine starke Wasserstoffbrücke vom Ammoniumion N(1) zum Ammoniakmolekül N(2) mit einem sehr kurzen  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstand von  $1,918(17) \text{ \AA}$  aufgebaut wird. Die restlichen sechs Protonen dieser kationischen Einheit bilden Wasserstoffbrücken zu jeweils verschiedenen vier O(1) und zwei O(2), so dass O(2) von der kationischen Einheit weniger koordiniert wird als O(1) (siehe Abb. 48, links). Dies äußert sich wie schon beim Benzoat und den aliphatischen Carboxylaten in unterschiedlichen C–O-Bindungslängen: Der Abstand C(1)–O(1) ist mit  $1,2720(14) \text{ \AA}$  signifikant länger als der Abstand C(1)–O(2) mit  $1,2495(14) \text{ \AA}$ .

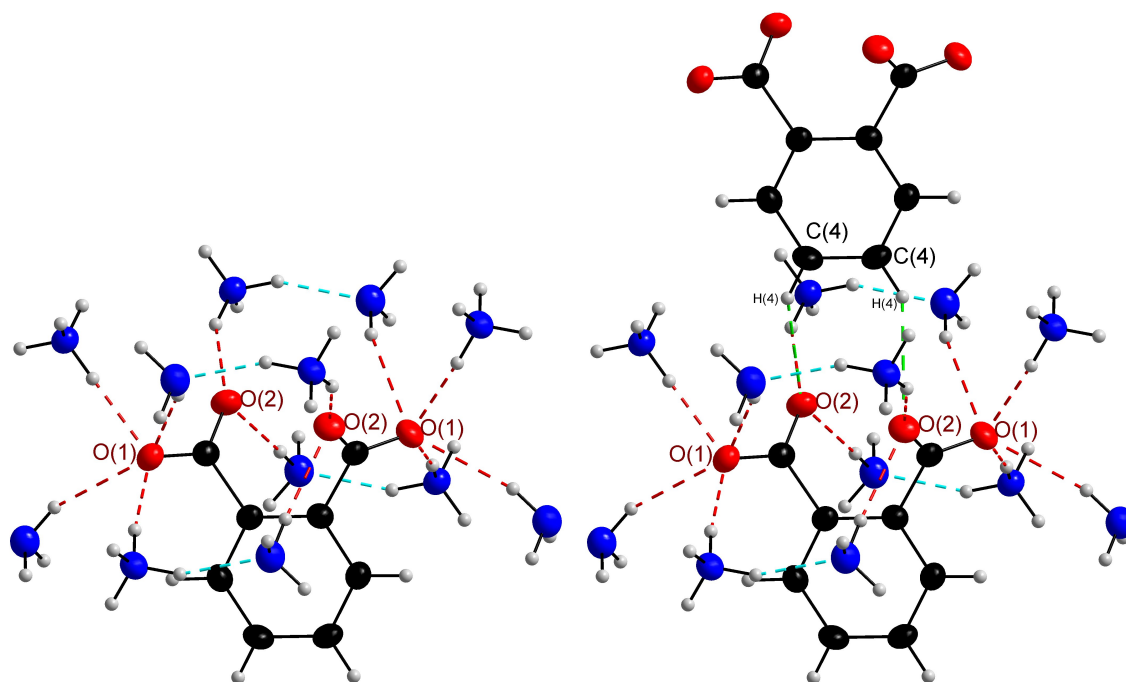


**Abbildung 48:** Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Ammonium-Ammoniak-Einheit in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

Würde man nun die Wasserstoffbrückenumgebung aus der Sicht der Carboxylatgruppe lediglich auf die stickstoffhaltigen Teilchen begrenzen, so wäre diese Beschreibung nicht vollständig, denn in der Umgebung eines Sauerstoffatoms O(2) befindet sich innerhalb des VAN DER WAALS-Kriteriums zusätzlich das Wasserstoffatom H(4) des aromatischen Kohlenstoffatoms C(4) mit einem  $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand von  $2,628(15) \text{ \AA}$ , welcher signifikant kürzer ist als  $2,73 \text{ \AA}$ . C(4) kann somit ebenfalls als Donor einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung betrachtet werden.

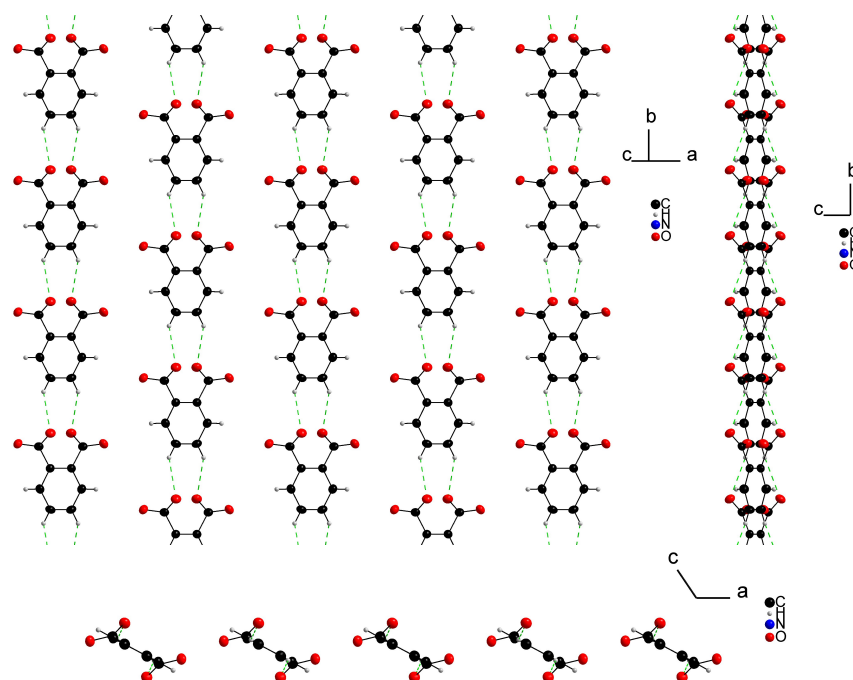
Die beiden Carboxylatgruppen eines Phthalat-Anions werden durch insgesamt vier Ammonium-Ammoniak-Einheiten intramolekular verbrückt, von denen sich je zwei vor und hinter der aromatischen Ringebene befinden (Abb. 49, links). Jeweils über das Sauerstoffatom O(1) werden einzelne Anionen mit anderen über weitere Ammonium-Ammoniak-Bausteine intermolekular verknüpft (nicht eingezeichnet). Zusätzlich existiert noch eine intramolekulare Verbrückung zweier symmetrieäqui-

valenter Sauerstoffatome O(2) durch H-Brücken von je einem H(4) (Abb. 49, rechts).



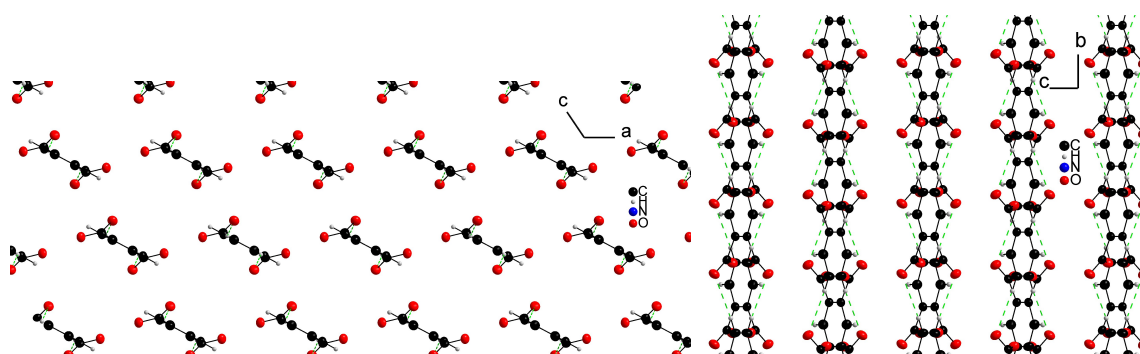
**Abbildung 49:** Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Carboxylatgruppe in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) ohne und mit aromatischem H-Brücken-Donor. Farbsymbolik der H-Brücken:  $\text{N-H} \cdots \text{N}$  (blau),  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  (rot),  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  (grün)

Proton- $\pi$ -Wechselwirkungen wie beim Benzoat konnten nicht beobachtet werden. Um die dreidimensionale Struktur dieser Verbindung zu verstehen, werden zunächst die stickstoffenthaltenden Teilchen ausgespart und lediglich die Phthalat-Anionen betrachtet. Diese bilden in Richtung der *b*-Achse parallele Bänder (Abb. 50, links oben), die senkrecht zur *a*-Achse verdreht zueinander angeordnet sind (Abb. 50, unten).



**Abbildung 50:** Bänder der Phthalatanionen in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2). Blick senkrecht zur  $ab$ -Ebene (oben links), entlang der  $a$ -Achse (oben rechts) und entlang der  $b$ -Achse (unten).

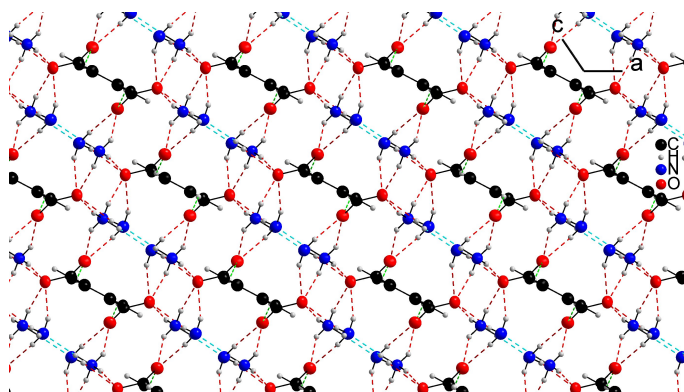
Diese Ebenen von Phthalat-Bändern sind parallel zur  $ab$ -Ebene angeordnet (Abb. 51, links), wobei Bänder zweier benachbarter Ebenen zueinander antiparallel angeordnet sind. Dieses ist in Abb. 51 (rechts) erkennbar an der Anordnung der Sauerstoffatome. Der Blick senkrecht zur  $ab$ -Ebene wurde weggelassen, da daraus keine Erkenntnis mehr gewonnen werden kann.



**Abbildung 51:** Mehrere Ebenen von Bändern der Phthalatanionen in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2). Blick entlang der  $b$ -Achse (links) und entlang der  $a$ -Achse (rechts).

In den Zwischenräumen der Phthalat-Bänder befinden sich die Ammonium-

Ammoniak-Einheiten, die die räumliche Struktur dieser Verbindung schließlich vervollständigen.



**Abbildung 52:** Projektion der kompletten Kristallstruktur von Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) entlang der *b*-Achse.

### 3.6.6 Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6)

#### *Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

0,5 g (3,0 mmol) Isophthalsäure (1,3-Benzoldicarbonsäure, MERCK, z.S.) wurden in ein Schlenkgefäß gegeben und einige mL Ammoniak aufkondensiert, wobei über dem weißen Bodenkörper eine farblose Lösung entstand. Nach einigen Tagen bei  $-38^{\circ}\text{C}$  wurde der Ansatz auf  $-76^{\circ}\text{C}$  überführt, ohne dass der weiße Bodenkörper vollständig gelöst war. Nach weiteren drei Monaten waren an der Gefäßwand wenige farblose quaderförmige Kristalle gewachsen, welche allerdings für die Einkristallstrukturanalyse zu groß waren. Deshalb wurde ein Kristall zerdrückt und ein geeigneter Splitter davon untersucht.

Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0,2 × 0,2 × 0,2
$\varphi$ -Inkrement/°	1,2
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	3
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> /Å	18,033(4)
<i>b</i> /Å	13,138(3)
<i>c</i> /Å	7,4904(15)
Volumen/Å <sup>3</sup>	1774,6(6)
Z	4
<i>M</i> / $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	302,40
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,132
<i>F</i> (000)	664
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/mm <sup>-1</sup>	0,090
Absorptionskorrektur	numerisch
$\theta$ -Bereich/°	2,26 bis 25,63
Gesamtzahl der Reflexe	24203
symmetrieunabhängige Reflexe	1646
Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	998
Parameter	152
Einschränkungen	0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0510
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0515
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,0310
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0665
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,0647
GooF	0,714
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,171
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,123

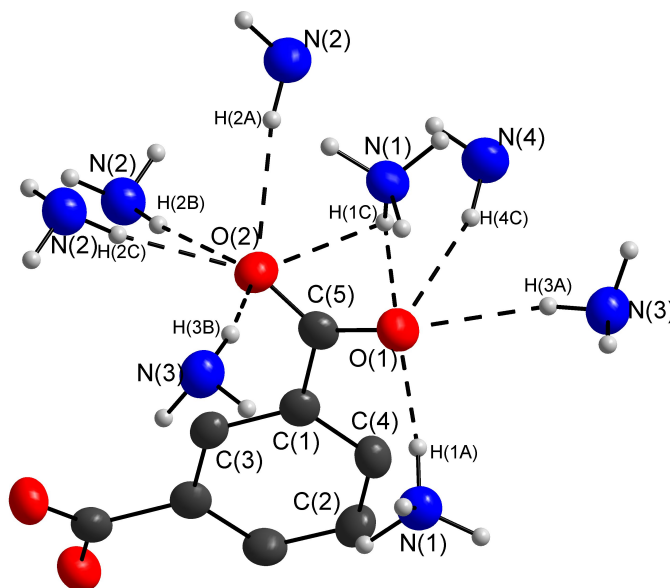
Tabelle 16: Einkristallstrukturdaten von Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6)

*Strukturbeschreibung und Diskussion*

Das Isophthalat-Anion befindet sich auf einer zweizähligen Achse entlang *b* mit den Kohlenstoffatomen C(2) und C(3) auf der WYCKOFF-Position 4c. Sowohl die restlichen Atome des aromatischen Rings C(1) und C(4) als auch die Atome der Carboxylatgruppe C(5), O(1) und O(2) als auch das Ammoniumion N(1) und die Ammoniakmoleküle N(2) bis N(4) befinden sich auf allgemeinen Lagen 8d.

Ein einzelnes Isophthalat-Anion ist an jeder Carboxylatgruppe durch sechs Ammoniakmoleküle und zwei Ammoniumionen über Wasserstoffbrücken koordiniert. Aufgrund der Symmetrie genügt es, sich eine Carboxylatgruppe genauer zu betrachten. Auch bei dieser Verbindung ist der oben beschriebene Effekt der unterschiedlichen C–O-Bindungslängen beobachtbar: Während O(2) lediglich von vier Molekülen des schwächeren H-Brücken-Donors Ammoniak mit H···A-Abständen von 2,22(3) Å bis 2,43(2) Å und innerhalb einer gegabelten Wasserstoffbrücke von

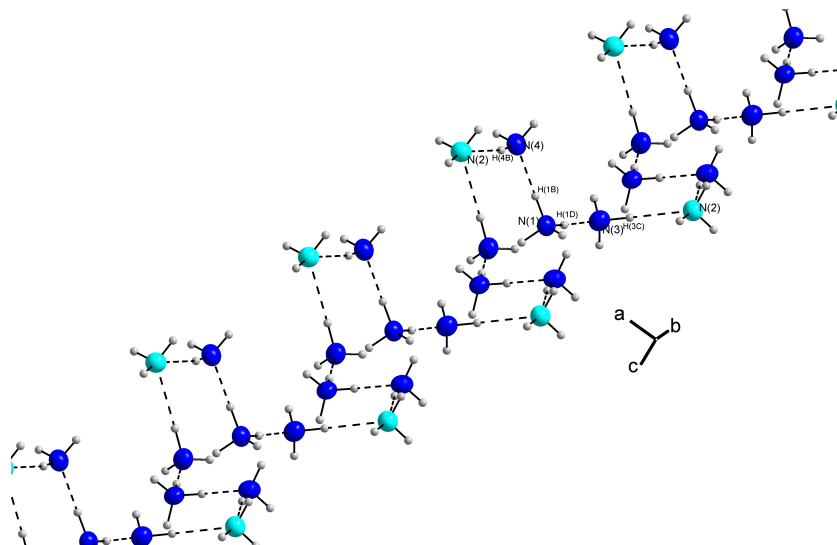
einem Ammoniumion lediglich schwach koordiniert wird, bilden zu O(1) zwei Ammoniumionen mit  $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abständen von 1,97(2) Å und 1,98(3) Å und zwei Ammoniakmoleküle mit Proton-Akzeptor-Abständen von 2,27(2) Å und 2,37(2) Å Wasserstoffbrücken aus. Deshalb ist das schwächer koordinierte Sauerstoffatom O(2) mit 1,2492(20) Å näher und damit stärker an C(5) gebunden als O(1) mit 1,2777(20) Å.



**Abbildung 53:** Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Carboxylatgruppe in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6). Aromatische Protonen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Um die Koordinationsverhältnisse aus der Sicht der stickstoffhaltigen Teilchen zu verstehen, sollen zunächst die organischen Anionen ausgeblendet werden. Danach bildet das Ammoniumion N(1) je eine Wasserstoffbrücke über H(1D) zu N(3) ( $d(\text{H} \cdots \text{A}) = 1,88(2)$  Å) und über H(1B) zu N(4) ( $d(\text{H} \cdots \text{A}) = 1,87(2)$  Å) aus. Jedes zu einem Ammoniumion gehörende Ammoniakmolekül bildet wiederum eine etwas schwächere Wasserstoffbrücke zu unterschiedlichen symmetrieäquivalenten Ammoniakmolekülen N(2) mit 2,21(2) Å bzw. 2,37(2) Å aus. Da das Ammoniakmolekül kein Donor, sondern lediglich Akzeptor von  $\text{N-H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken ist, kann die Teilstruktur mit ausschließlich stickstoffhaltigen Teilchen als eine geknickte Zickzack-Kette entlang  $b$  von vielen  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2^+$ -Einheiten betrachtet werden, wobei die einzelnen Bauelemente durch Ammoniakmoleküle N(2) ver-

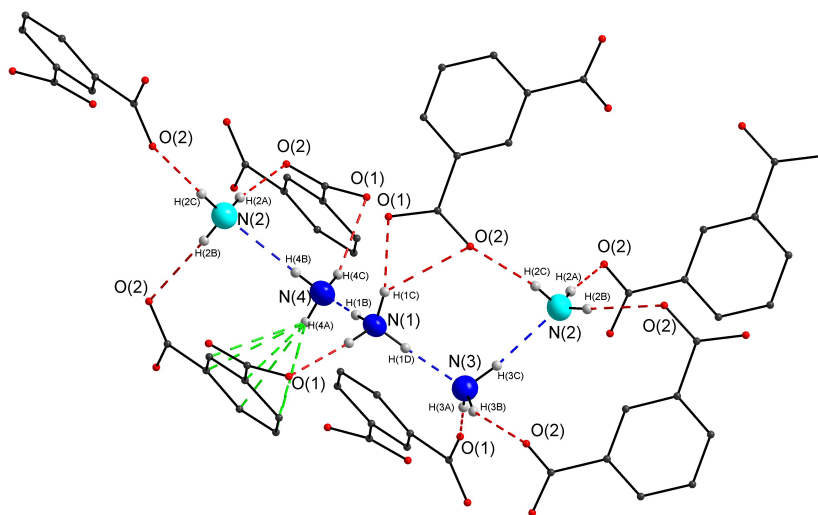
knüpft sind.



**Abbildung 54:** Wasserstoffbrückenbindungskette der stickstoffhaltigen Teilchen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6): Gewinkelte Dreierbaugruppen aus N(1), N(3) und N(4), verbrückt durch Ammoniakmoleküle N(2).

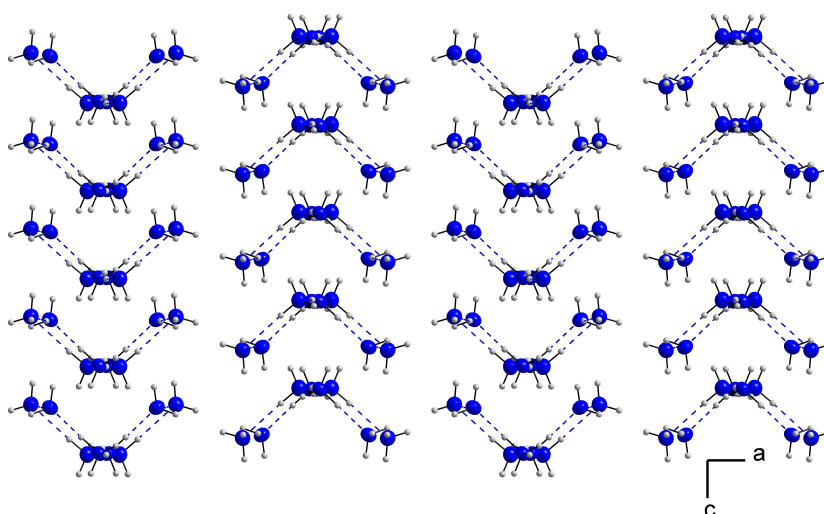
Sämtliche Protonen der Ammonium-Ammoniakat-Kette, die nicht am Kettenaufbau beteiligt sind, bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Acceptoren, wobei mit Ausnahme von H(4A), welches auf die Mitte des aromatischen Ringes zuweist, stets Sauerstoffatome von Carboxylatgruppen als Acceptor fungieren. Der Abstand von H(4A) zur berechneten Ringebene ist mit 2,60 Å mit den bereits weiter oben diskutierten Proton- $\pi$ -Abständen vergleichbar.





**Abbildung 55:** Ausschnitt eines Einzelbausteins der Ammonium-Ammoniak-Kette mit  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -,  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ - und  $\text{N-H}\cdots\pi$ -Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6). Aromatische Protonen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

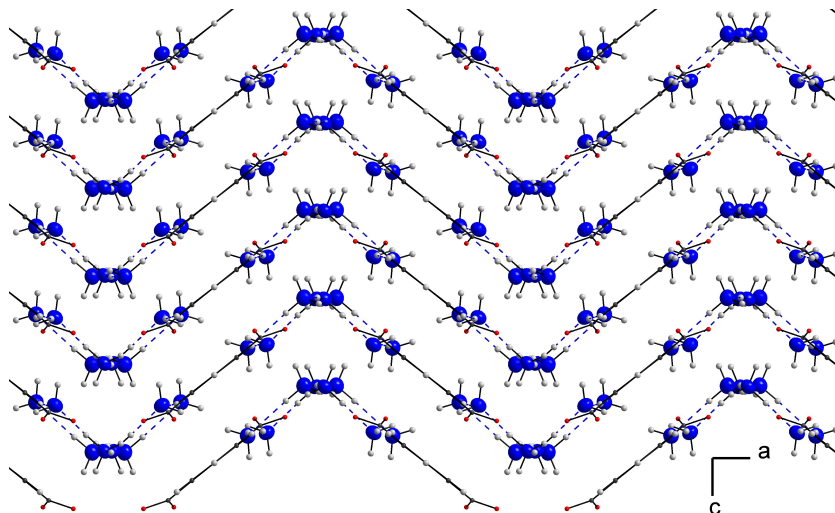
Um sich einen Überblick über die gesamte Kristallstruktur dieser Verbindung zu schaffen, betrachte man die Struktur entlang der *b*-Achse und spare die Anionen zunächst aus. Man erkennt, dass die Ammonium-Ammoniak-Ketten entlang der *b*-Achse jeweils dach- oder kerbenförmig verlaufen.



**Abbildung 56:** Kristallstruktur ohne Anionen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6).

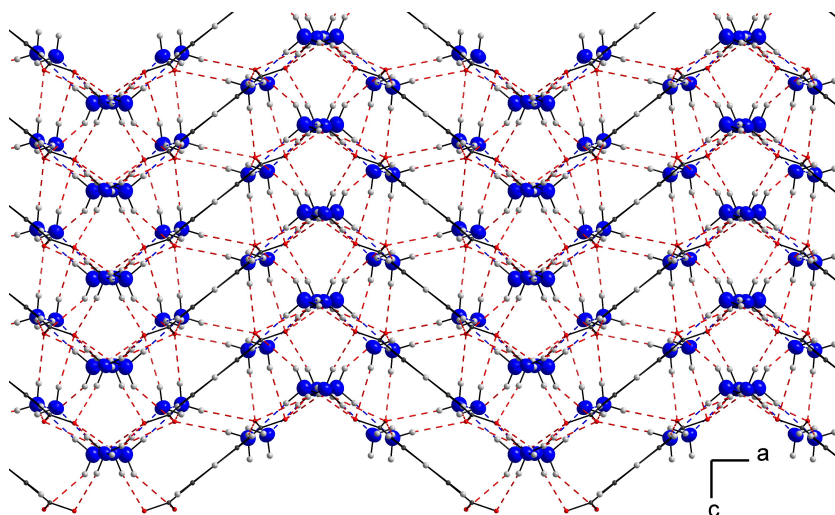
Nach dem Hinzufügen der Anionen entsteht zunächst der Eindruck eines zweidimensional wellenförmigen Aufbaus durch die Ammonium-Ammoniak-Ketten und

die Isophthalat-Ionen.



**Abbildung 57:** Komplette Kristallstruktur von Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6).

Die rot eingezeichneten N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zeigen deutlich, dass die gewellten Schichten durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammen gehalten werden.



**Abbildung 58:** Kristallstruktur von Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) mit eingezeichneten N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen.

### 3.6.7 Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

*Darstellung und Röntgenstrukturanalyse*

Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) wurde als serendipitäres Produkt

einer geplanten Reaktion von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure) in flüssigem Ammoniak erhalten. Dazu wurden 1 g ( $5,28\text{ mmol } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  unbekannter Herkunft 30 min bei  $50^\circ\text{C}$  und über Nacht bei Raumtemperatur jeweils im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach Zugabe von  $0,831\text{ g}$  ( $5\text{ mmol}$ ) Terephthalsäure wurde reichlich Ammoniak aufkondensiert und vier Jahre bei  $-38^\circ\text{C}$  gelagert, wobei eine gelbe Lösung mit sehr viel weißem Bodenkörper entstanden ist. Nach dreiwöchiger Lagerung bei  $-76^\circ\text{C}$  konnten im weißen Bodenkörper sehr viele, z.T. millimeterlange farblose Nadeln gefunden werden, von denen eine ausreichend kleine der Einkristallstrukturanalyse zugeführt wurde.

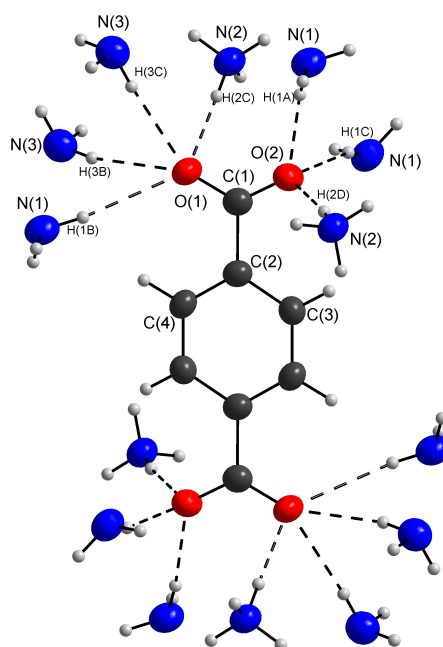
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0,5 \times 0,1 \times 0,1$
$\varphi$ -Inkrement/ $^\circ$	1,9
Belichtungszeit/ $\frac{\text{min}}{\text{Frame}}$	8
Messtemperatur/ K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,7618(14)
$b/\text{\AA}$	11,940(2)
$c/\text{\AA}$	9,4932(19)
$\beta/^\circ$	102,17(3)
Volumen/ $\text{\AA}^3$	749,2(3)
Z	2
$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	268,33
$\rho_{\text{calc}}/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,189
F (000)	292
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0,095
Absorptionskorrektur	empirisch
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	2,78 bis 25,51
Gesamtzahl der Reflexe	9898
symmetrieunabhängige Reflexe	1369
Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1066
Parameter	130
Einschränkungen	0
$R_{\text{int}}$	0,0939
$R_1$ (alle Daten)	0,0473
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0339
$wR_2$ (alle Daten)	0,0872
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0822
GooF	1,010
$\Delta\rho_{\text{max}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	0,192
$\Delta\rho_{\text{min}}/\frac{\text{e}}{\text{\AA}^3}$	-0,174

**Tabelle 17:** Einkristallstrukturdaten von Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Sämtliche Atome dieser Verbindung liegen auf allgemeinen Lagen  $4e$ . Da das

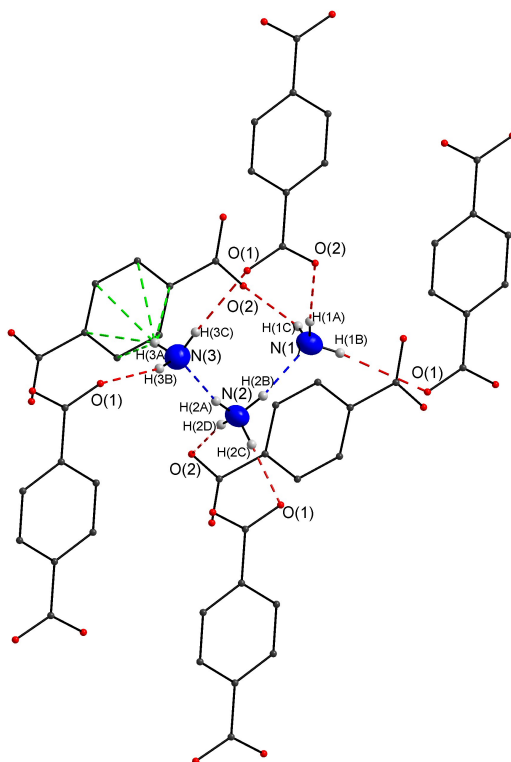
Zentrum des aromatischen Rings des Terephthalat-Anions auf einem Inversionszentrum liegt, genügt es, zur Koordination des Anions lediglich eine Carboxylatgruppe zu betrachten. Das Sauerstoffatom O(1) ist dabei Wasserstoffbrückenacceptor von drei Ammoniakmolekülen und einem Ammoniumion, während O(2) von einem Ammoniakmolekül weniger koordiniert wird. In Gegensatz zu den vorigen Verbindungen schlägt sich die unterschiedliche Koordination der Sauerstoffatome nicht auf die C–O-Bindungslängen nieder, da sich  $d(\text{C}(1)\text{--O}(1))$  und  $d(\text{C}(1)\text{--O}(2))$  mit 1,2674(15) Å und 1,2646(16) Å kaum voneinander unterscheiden. Eine Begründung dafür kann nicht gegeben werden.



**Abbildung 59:** Das Terephthalat-Anion in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) mit den wasserstoffbrückengebundenen Ammoniakmolekülen und Ammoniumionen

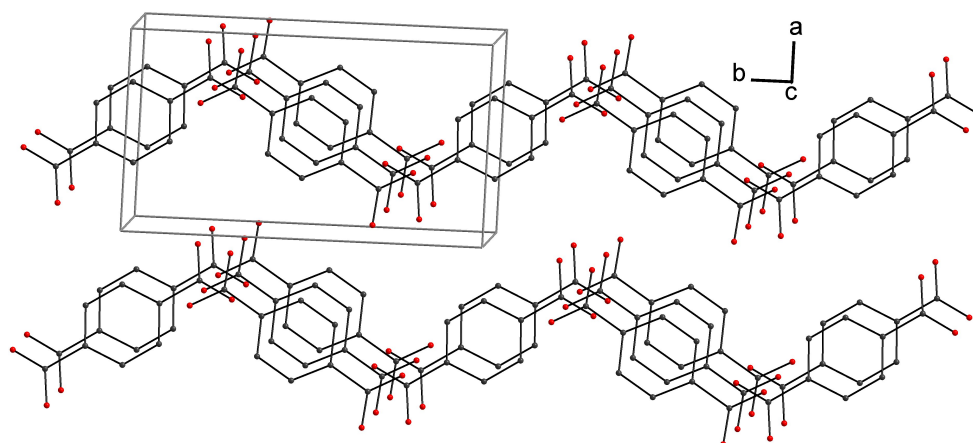
Ein Ammoniumion N(2) in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) bildet insgesamt zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit einem  $\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstand von 1,96(2) Å bzw. 1,98(2) Å zu den Ammoniumionen N(1) und N(3) aus, welche wiederum keine weiteren Wasserstoffbrücken zu anderen Ammoniakmolekülen ausbilden. N(3) bildet mit seinem Wasserstoffatom H(3A) eine Brücke in das Zentrum des aromatischen Ringes ( $\text{Cg}$  = Center of Gravity) mit einem Abstand von 2,577(19) Å und einem Bindungswinkel  $\text{N}\text{--}\text{H}\cdots\text{Cg}$  von 152,3(17)°. Alle restlichen an Stickstoffatomen gebundene Protonen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu

Sauerstoffatomen der Terephthalat-Anionen mit  $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abständen von 1,90(2) bis 2,65(2) Å und Bindungswinkeln stets über  $163^\circ$ .



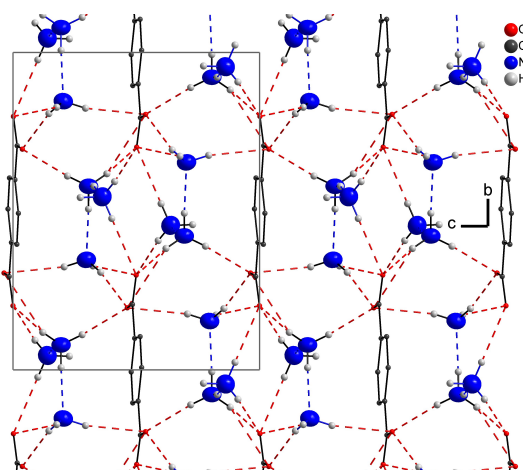
**Abbildung 60:** Koordinationsumgebung der Ammonium-Ammoniak-Einheit in Ammoniumterephthalat-Ammoniacat (1/4) mit den wasserstoffbrückengebundenen Terephthalationen

Die Terephthalationen lassen sich in der Gesamtstruktur als zueinander versetzte Stapel entlang der  $c$ -Achse beschreiben. Der aromatische Ring der Anionen ist dabei stets nahezu parallel zur  $ab$ -Ebene.



**Abbildung 61:** Anionenteilstruktur in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

Deutlich wird diese Stapelversetzung beim Blick entlang der *a*-Achse. Zwischen den Anionen befinden sich die Ammonium-Ammoniak-Komplexe, die für ein dreidimensionales Netz von Wasserstoffbrückenbindungen sorgen.



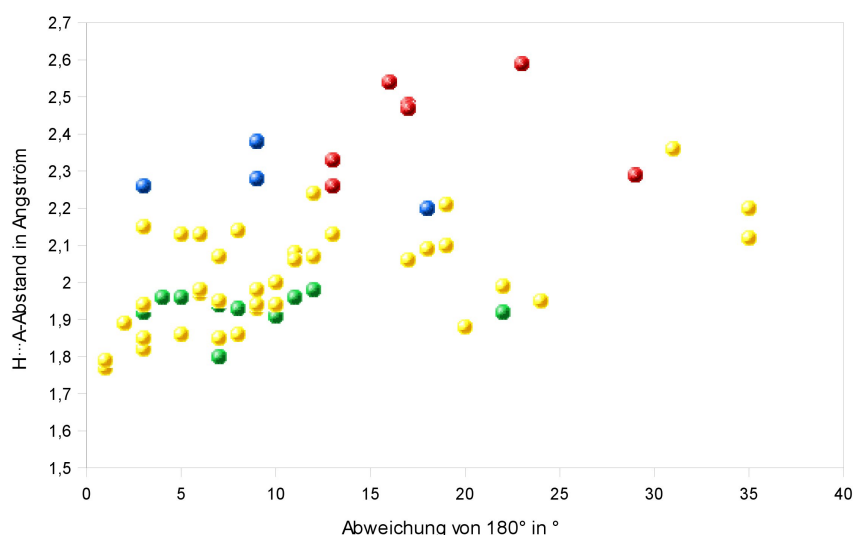
**Abbildung 62:** Gesamte Kristallstruktur in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

### 3.6.8 Vergleichende Diskussion der Wasserstoffbrücken

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, stellt sich die Frage nach der Vergleichbarkeit von Ammoniak-Proton-Komplexen mit schwach koordinierenden Anionen und stark koordinierenden Oxoanionen. Man stelle sich ein Ammoniumion vor, wie es in den oben beschriebenen Ammoniumcarboxylaten vorkommt, das Wasserstoffbrückenbindungen sowohl zu Sauerstoffatomen als auch zu Ammoniakmolekülen ausbildet. Die starke elektronenziehende Eigenschaft des elektro-negativen Sauerstoffs könnte die anderen N–H ··· N-Wasserstoffbrückenbindungen

zu den Ammoniakmolekülen in anderer Weise beeinflussen, als dies bei Schwefel- oder Halogenatomen statt des Sauerstoffs der Fall sein würde. Für diesen Vergleich sollen N–H···N-Bindungslängen und -winkel mehrerer exemplarischer Verbindungen miteinander verglichen werden.

In den Vorgängerarbeiten [4, 5] wurden viele Ammonium-Ammoniak-Komplexe beschrieben, wobei die Ammoniakmoleküle bisweilen wiederum Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Ammoniakmolekülen ausbilden. Diese Wasserstoffbrückenbindungen der ersten (gelb) und zweiten (rot) Koordinationssphäre aus der Sicht der Ammoniumionen wurden statistisch erfasst und deren Abweichung des Bindungswinkels von 180° gegen den H···N-Abstand aufgetragen. Ebenso wurde mit den Ammoniak-Proton-Komplexen der Carboxylate in dieser Arbeit verfahren (grün und blau) (Abb. 63).



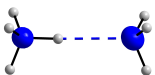
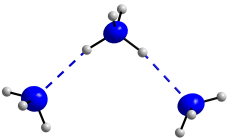
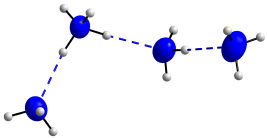
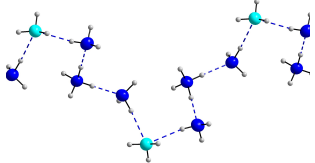
**Abbildung 63:** Winkel-Abstand-Statistik verschiedener Ammoniak-Proton-Komplexe: **erste** und **zweite** Koordinationssphäre des Ammoniumions mit schwach koordinierenden Anionen, **erste** und **zweite** Koordinationssphäre des Ammoniumions in Carboxylaten.

Aus Abb. 63 wird ersichtlich, dass im Allgemeinen Wasserstoffbrückenbindungen von Ammoniumionen zu Ammoniakmolekülen deutlich kürzer sind als solche von Ammoniakmolekülen, die selbst als Acceptor fungieren, zu weiteren Ammoniakmolekülen. Erfreulich ist in dem Zusammenhang, dass die Ammonium-Ammoniak-Abstände in den Carboxylaten aus struktureller Sicht keine Besonderheit darstellen. Es scheint also für die N–H···N-Wasserstoffbrücke eines

Ammoniumions keinen signifikanten Einfluss zu haben, welche weiteren Protonenacceptoren von diesem Ammoniumion koordiniert werden. Die Ammonium–Ammoniak-Abstände in den Carboxylaten untereinander erfreuen sich darüber hinaus einer hohen Korrelation. Die  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstände bewegen sich meist zwischen 1,9 und 2,0 Å.

Unter diesen Voraussetzungen besteht kein Grund, auf der Suche nach neuen Ammoniak-Proton-Komplexen stärker koordinierende Anionen zu vermeiden. Im Gegenteil: Durch die Belegung einiger Protonen mit Sauerstoffacceptoren erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, kettenförmige Ammoniak-Proton-Komplexe zu erhalten, während in den Vorgängerarbeiten bisweilen eher verzweigte Ammonium-Ammoniak-Einheiten beobachtet werden konnten.

Alle Ammoniak-Proton-Komplexe dieser Arbeit seien noch einmal in einem Überblick zusammengefasst:

Ammoniak-Proton-Komplex	diese Arbeit	andere Arbeiten
	Pentanoat, Hexanoat, Phthalat	$\text{NH}_4(\text{NH}_3)\text{I}$ [117]
	Terephthalat	$(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4] \cdot 5 \text{NH}_3$ , $(\text{NH}_4)_3[\text{SbS}_4] \cdot 8 \text{NH}_3$ [4]
	Benzoat, Acetylendicarboxylat	bisher unbekannt
	Isophthalsäure	bisher unbekannt



---

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit  $\text{Rb}(\text{NH}_2) \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$  konnte ein neues und unerwartetes Ammoniakat der Alkalimetallamide gefunden werden. Es bleibt allerdings weiterhin ungeklärt, ob es sich bei der von JACOBS publizierte Verbindung  $\text{KNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  tatsächlich um selbiges handelt oder vielmehr um ein Hydroxid. Das erst kürzlich an unserem Arbeitskreis gefundene  $\text{CsOH} \cdot \text{NH}_3$  [118] zeigt, dass die Alkalimetallhydroxide und -amide in flüssigem Ammoniak keineswegs vollständig erforscht sind.

Ähnlich verhält es sich mit dem neu gefundenen  $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , welches ebenfalls eine andere Zusammensetzung besitzt, als aus tensiometrischen Messungen hervorgeht. Es zeichnet sich ab, dass von den schwereren Alkalimetallaziden keine einfachen Ammoniakate existieren, sondern lediglich unter Heranziehung von Kronenether Ammoniakate erhältlich sind, wie mit  $\text{K}(\text{18krone6})\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{Rb}(\text{18krone6})\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  gezeigt wird. Andererseits scheint es von  $\text{NaN}_3$  kein Ammoniakat *mit* Kronenether zu geben. Diese Vermutungen gilt es noch zu verifizieren.

Auf dem Gebiet der Übergangsmetallazide konnten mit den Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  vier neue ionische Azide von Übergangsmetallen gefunden werden. Bei allen vorgestellten Verbindungen bevorzugen Azide später zweiwertiger Übergangsmetalle unabhängig vom Element bezüglich ihres dreidimensionalen Aufbaus in flüssigem Ammoniak stets die gleiche Anzahl an Ammoniakmolekülen pro Formeleinheit. Da die vier Metalle willkürlich gewählt wurden, ist es nicht ausgeschlossen, dass noch weitere Übergangsmetallazide des Typs  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  erhalten werden können. Ammoniak ist in der Lage, durch Bildung eines Hexaammins das Azidion aus der Koordinationssphäre eines Übergangsmetallions zu verdrängen und dadurch die Azidophilie von polarisierbaren Metallkationen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Azidanion zu überwinden.

Als weitere Ammoniakate von Pseudohalogeniden zweiwertiger Über-

---

gangsmetalle konnten die Dicyanamide  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  dargestellt werden. Im Gegensatz zu den Aziden besitzen sie für den Experimentator ein geringeres Gefahrenpotential aufgrund ihrer fehlenden Explosivität. Die Fähigkeit als Wasserstoffbrückenacceptor zu agieren, ist bei den Dicyanamidionen jedoch ähnlich ausgeprägt wie den Azidionen. Auch bei den Dicyanamiden sollten noch einige Ammoniakate der Übergangsmetallverbindungen zugänglich sein.

Schließlich wurden erstmals in größerem Umfang ein- und zweiwertige organische Carbonsäuren in flüssigem Ammoniak zu deren Ammoniumsalzen umgesetzt und davon Kristalle mit bisweilen neuartigen Ammoniak-Proton-Komplexen charakterisiert. Dabei konnte in einer vergleichenden Beobachtung festgestellt werden, dass es auf den  $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstand einer Wasserstoffbrückenbindung eines Ammonium-Ammoniak-Systems keinen signifikanten Einfluss hat, welche weiteren Wasserstoffbrückenacceptoren das Ammoniumion oder das Ammoniakmolekül bedienen. Vor allem bei den aliphatischen Carbonsäuren besteht noch Aufklärungsbedarf, wobei sich bei Kettenlängen ab der Heptansäure die Kristallisation in flüssigem Ammoniak aufgrund der Lipophilie der Kohlenwasserstoffreste äußerst schwierig gestaltet.

Für alle in dieser Arbeit angeschnittenen Themenbereiche gilt, dass noch eine Vielzahl an bisher unbekannten Verbindungen erhältlich sein sollten. Darüber hinaus sollte eine eingehende Untersuchung von Aminosäuren und Kohlenhydraten in flüssigem Ammoniak potentiell weitere neue Ammoniakate liefern.

## A Atomkoordinaten, Bindungslängen, Bindungswinkel und Auslenkungsparameter

### Rubidiumamid-Ammoniakat (3/2)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
Rb(1)	$\frac{3}{4}$	0,66873(9)	1	0,0140(2)
N(1)	0,8291(9)	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0,0194(16)
H(1)	0,783(9)	0,555(10)	0,695(10)	0,05(3)
N(2)	0,9209(6)	0,9209(6)	0,9209(6)	0,015(2)
H(2)	0,88050	0,99660	0,95700	0,02(2)

**Tabelle 18:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Rb(1)	0,0131(5)	0,0139(5)	0,0150(5)	0	0,0034(4)	0
N(1)	0,017(4)	0,021(4)	0,021(4)	0	0	0,000(5)
N(2)	0,015(2)	0,015(2)	0,015(2)	0,000(2)	0,000(2)	0,000(2)

**Tabelle 19:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$

## Natriumazid-Ammoniakat (1/5)

Symmetrieoperatoren: #1 x, y-1, z; #2 x, y+1, z; #3 -x, y+1, -z+1/2; #4 -x+1/2, -y+1/2, -z+1;  
#5 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; #6 x-1/2, -y-1/2, z-1/2; #7 x-1/2, -y+1/2, z-1/2; #8 -x, y-1, -z+1/2; #9 -x,  
y, -z+1/2; #10 x-1/2, y-1/2, z;

Atom	x	y	z	U(eq)
Na(1)	0	0,68908(7)	$\frac{1}{4}$	0,0279(2)
N(1)	0	0,2532(2)	$\frac{1}{4}$	0,0403(3)
H(1A)	0,01600	0,19980	0,31830	0,0610
H(1B)	0,05100	0,19980	0,22930	0,0610
H(1C)	-0,06700	0,19980	0,20240	0,0610
N(2)	-0,04666(15)	-0,24981(14)	0,05269(14)	0,0319(4)
H(2A)	0,0089(13)	-0,2487(16)	0,0308(13)	0,017(3)
H(2B)	-0,0872(15)	-0,378(4)	0,0067(16)	0,059(5)
H(2C)	-0,0889(15)	-0,124(4)	0,0077(16)	0,060(5)
N(3)	-0,19716(14)	-0,24600(15)	0,20348(15)	0,0321(4)
H(3A)	-0,2241(13)	-0,373(3)	0,1696(13)	0,036(4)
H(3B)	-0,2249(13)	-0,125(3)	0,1684(13)	0,037(4)
H(3C)	-0,190(2)	-0,246(3)	0,262(2)	0,055(7)
N(4)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,0228(2)
N(5)	0,30126(18)	0,25270(14)	0,44838(18)	0,0324(2)

**Tabelle 20:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Na(1)	0,0284(3)	0,0249(3)	0,0287(3)	0	0,0110(2)	0
N(1)	0,0425(16)	0,0276(5)	0,0438(17)	0	0,0123(5)	0
N(2)	0,0318(10)	0,0347(9)	0,0277(10)	0,0001(3)	0,0115(7)	0,0018(3)
N(3)	0,0342(11)	0,0338(9)	0,0268(10)	0,0021(3)	0,0122(7)	0,0005(3)
N(4)	0,0228(12)	0,0187(4)	0,0230(12)	-0,0003(3)	0,0063(4)	-0,0005(3)
N(5)	0,0343(9)	0,0330(4)	0,0358(8)	0,0009(3)	0,0209(3)	0,0007(3)

**Tabelle 21:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Na(1)–N(1)	2,4795(13)		
Na(1)–N(2)#2	2,5024(17)	N(1)–Na(1)–N(2)#2	97,98(2)
Na(1)–N(2)#3	2,5024(17)		
Na(1)–N(3)#2	2,5049(18)	N(1)–Na(1)–N(3)#2	98,48(2)
Na(1)–N(3)#3	2,5049(18)		
N(1)–H(1A)	0,91		
N(1)–H(1B)	0,91		
N(1)–H(1C)	0,91		
N(2)–H(2A)	0,929(15)		
N(2)–H(2B)	0,96(2)		
N(2)–H(2C)	0,95(2)		
N(3)–H(3A)	0,847(17)		
N(3)–H(3B)	0,831(17)		
N(3)–H(3C)	0,76(3)		

---

N(4)–N(5)	1,1901(7)	N(5)–N(4)–N(5)#4	180
N(4)–N(5)#4	1.1901(7)		

---

**Tabelle 22:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(2)–H(2A) $\cdots$ N(5)#5	0,929(15)	2,478(16)	3,354(2)	157,3(13)
N(2)–H(2B) $\cdots$ N(5)#6	0,96(2)	2,54(2)	3,452(2)	159,2(16)
N(2)–H(2C) $\cdots$ N(5)#7	0,95(2)	2,51(2)	3,425(2)	161,0(17)
N(3)–H(3A) $\cdots$ N(5)#8	0,847(17)	2,599(17)	3,443(2)	174,6(13)
N(3)–H(3B) $\cdots$ N(5)#9	0,831(17)	2,602(17)	3,431(2)	175,5(13)
N(3)–H(3C) $\cdots$ N(5)#10	0,76(3)	2,59(3)	3,349(2)	171(2)

---

**Tabelle 23:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

---

## Kalium(18krone6)azid-Ammoniakat (1/1)

Symmetrieoperatoren: #1 x+1, y-1, z

Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	0,43739(5)	0,29585(4)	0,76250(4)	0,0265(1)
O(1)	0,48026(15)	0,27576(12)	1,00349(12)	0,0267(3)
O(2)	0,22377(16)	0,14745(12)	0,65427(12)	0,0287(3)
O(3)	0,69978(15)	0,38006(12)	0,62374(11)	0,0274(3)
O(4)	0,74595(15)	0,34554(12)	0,86195(12)	0,0264(3)
O(5)	0,27302(15)	0,11786(13)	0,89677(12)	0,0278(3)
O(6)	0,49433(16)	0,22161(12)	0,51975(12)	0,0285(3)
N(1)	0,7147(2)	0,0483(2)	0,73778(18)	0,0334(4)
H(N1)	0,784(3)	-0,026(3)	0,738(2)	0,039(7)
H(N2)	0,693(3)	0,073(3)	0,660(3)	0,059(8)
H(N3)	0,773(3)	0,112(3)	0,763(2)	0,053(7)
N(2)	0,09904(19)	0,64197(16)	0,74689(14)	0,0256(4)
N(3)	0,2002(2)	0,53674(16)	0,75208(16)	0,0324(4)
N(4)	-0,0019(2)	0,74644(18)	0,74156(17)	0,0374(4)
C(1)	0,7948(3)	0,4571(2)	0,79878(19)	0,0294(4)
H(1A)	0,698(3)	0,536(2)	0,7971(19)	0,029(5)
H(1B)	0,890(3)	0,483(2)	0,836(2)	0,034(6)
C(2)	0,7434(3)	0,3198(2)	0,51455(18)	0,0305(5)
H(2A)	0,818(2)	0,229(2)	0,5257(18)	0,028(5)
H(2B)	0,802(3)	0,373(2)	0,469(2)	0,033(5)
C(3)	0,2295(2)	0,1809(2)	1,00512(19)	0,0299(4)
H(3A)	0,159(3)	0,276(2)	0,9932(19)	0,030(5)
H(3B)	0,165(3)	0,131(2)	1,0483(19)	0,031(5)
C(4)	0,6522(2)	0,2631(2)	1,04107(19)	0,0286(4)
H(4A)	0,717(2)	0,172(2)	1,0239(18)	0,027(5)
H(4B)	0,653(2)	0,274(2)	1,125(2)	0,031(5)
C(5)	0,8449(2)	0,4119(2)	0,67957(19)	0,0294(4)
H(5A)	0,940(3)	0,331(2)	0,6817(19)	0,029(5)
H(5B)	0,884(2)	0,483(2)	0,6399(19)	0,030(5)
C(6)	0,3920(2)	0,1855(2)	1,06646(19)	0,0281(4)
H(6A)	0,463(2)	0,093(2)	1,0715(18)	0,027(5)
H(6B)	0,368(3)	0,218(2)	1,140(2)	0,032(6)
C(7)	0,7300(2)	0,3720(2)	0,98213(17)	0,0267(4)
H(7A)	0,656(2)	0,460(2)	0,9920(17)	0,023(5)
H(7B)	0,842(3)	0,3686(19)	1,0136(19)	0,029(5)
C(8)	0,1856(3)	0,03576(19)	0,7222(2)	0,0309(5)
H(8A)	0,289(2)	-0,041(2)	0,7280(18)	0,026(5)
H(8B)	0,099(3)	0,000(2)	0,6907(19)	0,029(5)
C(9)	0,5831(3)	0,3093(2)	0,45382(19)	0,0308(4)
H(9A)	0,511(3)	0,402(2)	0,444(2)	0,034(6)
H(9B)	0,608(2)	0,275(2)	0,383(2)	0,026(5)
C(10)	0,1299(2)	0,0863(2)	0,83950(19)	0,0290(4)
H(10A)	0,038(2)	0,1694(19)	0,8338(17)	0,023(5)
H(10B)	0,087(2)	0,016(2)	0,8816(19)	0,031(5)
C(11)	0,3288(3)	0,2215(2)	0,4759(2)	0,0328(5)
H(11A)	0,251(2)	0,315(2)	0,4851(18)	0,027(5)

H(11B)	0,333(3)	0,206(2)	0,399(2)	0,031(6)
C(12)	0,2567(3)	0,1110(2)	0,53717(19)	0,0322(5)
H(12A)	0,339(3)	0,022(2)	0,5326(19)	0,031(5)
H(12B)	0,158(3)	0,104(2)	0,505(2)	0,037(6)

**Tabelle 24:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $K(18krone6)N_3 \cdot NH_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K(1)	0,0265(2)	0,0261(2)	0,0266(3)	-0,00460(15)	0,00038(16)	0,00055(16)
O(1)	0,0259(6)	0,0271(6)	0,0275(8)	-0,0064(5)	-0,0007(5)	0,0040(5)
O(2)	0,0315(7)	0,0269(7)	0,0277(9)	-0,0053(5)	0,0006(6)	-0,0025(6)
O(3)	0,0268(6)	0,0311(7)	0,0236(8)	-0,0041(5)	0,0008(5)	-0,0019(6)
O(4)	0,0300(6)	0,0259(6)	0,0240(8)	-0,0072(5)	0,0018(5)	0,0001(5)
O(5)	0,0242(6)	0,0316(7)	0,0278(8)	-0,0059(5)	0,0007(5)	-0,0007(6)
O(6)	0,0316(7)	0,0282(7)	0,0256(8)	-0,0062(5)	-0,0018(5)	0,0026(5)
N(1)	0,0341(9)	0,0292(10)	0,0356(12)	-0,0033(8)	-0,0007(8)	-0,0002(8)
N(2)	0,0278(8)	0,0285(9)	0,0218(10)	-0,0090(7)	0,0010(6)	0,0004(6)
N(3)	0,0338(9)	0,0289(9)	0,0326(11)	-0,0019(7)	-0,0005(7)	0,0011(7)
N(4)	0,0362(9)	0,0294(9)	0,0432(12)	0,0009(7)	0,0038(8)	-0,0003(8)
C(1)	0,0314(10)	0,0289(10)	0,0297(12)	-0,0107(8)	-0,0030(8)	0,0024(8)
C(2)	0,0359(10)	0,0297(10)	0,0257(12)	-0,0071(8)	0,0074(9)	0,0011(8)
C(3)	0,0295(9)	0,0296(10)	0,0309(12)	-0,0072(8)	0,0057(8)	-0,0001(8)
C(4)	0,0286(9)	0,0312(10)	0,0251(13)	-0,0038(8)	-0,0021(8)	0,0010(8)
C(5)	0,0273(9)	0,031(1)	0,0303(12)	-0,0078(8)	-0,0011(8)	0,0060(8)
C(6)	0,0346(10)	0,0263(10)	0,0240(12)	-0,0079(8)	0,0042(8)	-0,0004(8)
C(7)	0,0247(9)	0,0324(10)	0,0229(12)	-0,0057(8)	-0,0008(8)	-0,0025(8)
C(8)	0,0288(10)	0,0277(10)	0,0372(14)	-0,0082(8)	-0,0037(8)	-0,0003(8)
C(9)	0,0448(11)	0,0275(10)	0,0208(12)	-0,0087(9)	0,0020(9)	-0,0008(8)
C(10)	0,0258(9)	0,0287(10)	0,0333(13)	-0,0076(8)	-0,0018(8)	0,0035(8)
C(11)	0,035(1)	0,0378(11)	0,0242(14)	-0,0037(9)	-0,0045(9)	-0,0012(9)
C(12)	0,0296(10)	0,0369(11)	0,0305(13)	-0,0071(9)	-0,0027(9)	-0,0078(9)

**Tabelle 25:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $K(18krone6)N_3 \cdot NH_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
K(1)–N(3)	2,7314(19)		
K(1)–O(2)	2,7946(16)		
K(1)–O(1)	2,8284(16)		
K(1)–O(5)	2,8311(15)		
K(1)–O(3)	2,8666(15)		
K(1)–O(4)	2,8692(16)		
K(1)–O(6)	2,9411(16)		
K(1)–N(1)	2,9681(22)	N(1)–K(1)–N(3)	170,85(6)
N(3)–N(2)	1,1834(21)	N(3)–N(2)–N(4)	179,79(21)
N(2)–N(4)	1,1770(20)		

**Tabelle 26:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $K(18krone6)N_3 \cdot NH_3$

---

Atome	$d(\text{D-H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D-H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(N1) $\cdots$ N(4)#1	0,83(2)	2,54(3)	3,365(3)	179(3)
N(1)–H(N2) $\cdots$ O(6)	0,94(3)	2,52(3)	3,346(3)	146(2)
N(1)–H(N3) $\cdots$ O(4)	0,91(3)	2,58(3)	3,366(3)	145(2)

---

**Tabelle 27:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{K(18krone6)N}_3 \cdot \text{NH}_3$



---

## Rubidium(18krone6)azid-Ammoniakat (1/3)

Symmetrieoperatoren: #1 x, y-1, z; #2 -x+2, -y+2, -z+1

Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	0,76118(3)	0,87812(3)	0,62090(1)	0,0210(1)
O(2)	0,5331(2)	1,0275(2)	0,67337(8)	0,0218(4)
O(3)	0,8059(2)	1,1302(2)	0,70513(8)	0,0227(4)
O(5)	1,0079(2)	0,8976(2)	0,71869(8)	0,0237(4)
O(6)	0,9618(2)	0,6295(2)	0,65118(8)	0,0235(4)
O(4)	0,6907(2)	0,5240(2)	0,61833(8)	0,0234(4)
O(1)	0,4904(2)	0,7548(2)	0,60666(9)	0,0233(4)
N(1)	0,9932(4)	1,0358(4)	0,57353(14)	0,0359(7)
H(N1A)	1,026(5)	0,975(7)	0,557(2)	0,059(16)
H(N1B)	0,931(6)	1,064(7)	0,553(2)	0,068(18)
H(N1C)	1,059(7)	1,122(8)	0,578(3)	0,10(2)
N(2)	0,6479(4)	1,1206(4)	0,52363(13)	0,0397(7)
H(N2A)	0,651(5)	1,031(6)	0,5117(18)	0,044(12)
H(N2B)	0,567(7)	1,154(7)	0,515(2)	0,080(19)
H(N2C)	0,705(7)	1,177(8)	0,511(3)	0,09(2)
N(3)	1,0842(3)	0,6770(4)	0,53232(15)	0,0333(6)
H(N3A)	1,032(4)	0,692(5)	0,5576(17)	0,037(11)
H(N3B)	1,040(5)	0,667(6)	0,500(2)	0,055(14)
H(N3C)	1,117(5)	0,587(6)	0,546(2)	0,058(14)
N(4)	1,2392(3)	1,2771(3)	0,54140(11)	0,0285(6)
N(5)	1,1965(3)	1,3329(4)	0,57902(13)	0,0379(7)
N(6)	0,7191(4)	0,7785(4)	0,49596(13)	0,0442(8)
C(1)	0,9214(3)	1,1343(4)	0,74846(12)	0,0238(6)
H(1A)	0,949(4)	1,244(4)	0,7606(14)	0,024(8)
H(1B)	0,904(3)	1,086(4)	0,7808(14)	0,019(8)
C(2)	0,6939(3)	1,2045(4)	0,72238(12)	0,0232(6)
H(2A)	0,675(3)	1,157(4)	0,7539(14)	0,018(8)
H(2B)	0,714(3)	1,312(4)	0,7297(12)	0,014(7)
C(3)	0,4179(3)	1,0059(4)	0,63062(12)	0,0248(6)
H(3A)	0,342(4)	1,062(4)	0,6404(13)	0,018(8)
H(3B)	0,432(4)	1,048(5)	0,5923(15)	0,034(10)
C(4)	1,0802(3)	0,6485(4)	0,69183(13)	0,0256(6)
H(4A)	1,068(3)	0,607(4)	0,7309(14)	0,022(8)
H(4B)	1,150(4)	0,597(5)	0,6799(16)	0,036(10)
C(5)	0,9248(3)	0,4687(4)	0,64424(13)	0,0256(6)
H(5A)	0,994(4)	0,412(4)	0,6332(14)	0,025(9)
H(5B)	0,907(4)	0,426(5)	0,6801(18)	0,042(11)
C(6)	0,4591(3)	0,5940(4)	0,59655(13)	0,0253(6)
H(6A)	0,384(4)	0,586(4)	0,5688(14)	0,022(8)
H(6B)	0,441(3)	0,543(4)	0,6358(14)	0,023(8)
C(7)	0,8028(3)	0,4540(4)	0,59972(13)	0,0261(7)
H(7A)	0,817(3)	0,507(4)	0,5683(13)	0,011(7)
H(7B)	0,783(3)	0,347(4)	0,5899(13)	0,018(8)
C(8)	1,0354(3)	1,0590(4)	0,72713(12)	0,0241(6)
H(8A)	1,107(4)	1,072(4)	0,7555(14)	0,021(8)
H(8B)	1,044(3)	1,108(4)	0,6867(14)	0,023(8)

C(9)	0,3845(3)	0,8357(4)	0,62601(13)	0,0234(6)
H(9A)	0,372(3)	0,793(4)	0,6594(14)	0,018(8)
H(9B)	0,304(4)	0,824(4)	0,6015(15)	0,025(9)
C(10)	0,5738(3)	0,5189(4)	0,57548(13)	0,0252(6)
H(10A)	0,592(4)	0,574(4)	0,5408(15)	0,026(9)
H(10B)	0,550(4)	0,412(5)	0,5633(15)	0,032(10)
C(11)	0,5739(3)	1,1874(3)	0,67603(13)	0,0246(6)
H(11A)	0,502(3)	1,251(4)	0,6843(11)	0,009(7)
H(11B)	0,595(3)	1,218(4)	0,6416(15)	0,023(8)
C(12)	1,1129(3)	0,8195(4)	0,69792(13)	0,0254(6)
H(12A)	1,121(3)	0,864(3)	0,6618(12)	0,006(6)
H(12B)	1,196(4)	0,830(4)	0,7253(15)	0,027(9)

**Tabelle 28:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Rb(18krone6)N}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Rb(1)	0,01906(15)	0,02085(15)	0,02303(15)	-0,00042(12)	0,00378(9)	-0,00070(11)
O(2)	0,0216(11)	0,0206(10)	0,0217(9)	0,0008(8)	0,0003(8)	0,0016(8)
O(3)	0,0203(10)	0,0253(10)	0,0213(9)	0,0019(9)	0,0009(8)	-0,0033(8)
O(5)	0,0201(11)	0,0217(11)	0,0302(10)	-0,0007(8)	0,0069(8)	-0,0005(8)
O(6)	0,0209(10)	0,0216(10)	0,0279(10)	0,0015(9)	0,0044(8)	0,0008(9)
O(4)	0,0208(11)	0,0241(10)	0,0242(10)	0,0020(9)	0,0010(8)	-0,0034(8)
O(1)	0,0174(10)	0,0208(10)	0,032(1)	-0,0005(8)	0,0055(8)	-0,0012(8)
N(1)	0,0397(19)	0,0367(18)	0,0326(15)	-0,0038(15)	0,0098(15)	0,0037(14)
N(2)	0,055(2)	0,0278(16)	0,0324(15)	-0,0005(17)	-0,0028(15)	-0,0021(13)
N(3)	0,0301(16)	0,0306(15)	0,0382(17)	-0,0023(13)	0,0032(14)	-0,0003(13)
N(4)	0,0251(14)	0,0197(12)	0,0384(15)	-0,0019(11)	-0,0001(12)	0,0063(12)
N(5)	0,0365(17)	0,0328(16)	0,0472(17)	0,0002(13)	0,0155(14)	-0,0065(13)
N(6)	0,065(2)	0,0360(16)	0,0351(15)	0,0049(16)	0,0183(15)	0,0035(14)
C(1)	0,0270(16)	0,0241(15)	0,0193(13)	-0,0022(13)	0,0014(11)	-0,0016(12)
C(2)	0,0257(16)	0,0221(15)	0,0232(14)	0,0000(12)	0,0081(12)	-0,0040(12)
C(3)	0,0199(15)	0,0292(16)	0,0238(14)	0,0066(13)	-0,0002(12)	0,0005(12)
C(4)	0,0148(14)	0,0295(16)	0,0310(15)	0,0049(12)	0,0003(12)	-0,0010(13)
C(5)	0,0248(16)	0,0198(14)	0,0328(16)	0,0041(12)	0,0067(13)	-0,0018(12)
C(6)	0,0207(15)	0,0229(16)	0,0305(15)	-0,0049(12)	-0,0006(12)	0,0007(12)
C(7)	0,0300(18)	0,0210(16)	0,0296(16)	0,0018(13)	0,0116(13)	-0,0046(13)
C(8)	0,0187(15)	0,0259(15)	0,0252(15)	-0,0042(12)	-0,0029(12)	-0,0030(12)
C(9)	0,0135(14)	0,0318(16)	0,0242(14)	0,0011(12)	0,0015(11)	0,0006(12)
C(10)	0,0276(16)	0,0205(15)	0,0252(14)	-0,0028(12)	-0,0010(12)	-0,0010(12)
C(11)	0,0249(16)	0,0198(14)	0,0292(16)	0,0035(13)	0,0047(13)	-0,0002(12)
C(12)	0,0173(15)	0,0307(16)	0,0283(15)	0,0017(12)	0,0040(12)	-0,0022(13)

**Tabelle 29:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Rb(18krone6)N}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Rb(1)–O(1)	2,9145(21)		
Rb(1)–O(6)	2,9604(21)		
Rb(1)–O(3)	2,9685(21)		
Rb(1)–O(2)	3,1216(22)		

---

Rb(1)–O(4)	3,1348(22)		
Rb(1)–O(5)	3,1389(24)		
Rb(1)–N(6)	3,1189(32)		
Rb(1)–N(1)	3,1198(35)		
Rb(1)–N(2)	3,2154(34)		
N(1)–H(N1A)	0,77(6)		
N(1)–H(N1B)	0,77(6)		
N(1)–H(N1C)	0,99(8)		
N(2)–H(N2A)	0,83(5)		
N(2)–H(N2B)	0,86(7)		
N(2)–H(N2C)	0,85(7)		
N(3)–H(N3A)	0,89(4)		
N(3)–H(N3B)	0,83(5)		
N(3)–H(N3C)	0,89(5)		
N(4)–N(5)	1,1852(42)	N(5)–N(4)–N(6)#2	179,68(39)
N(6)–N(4)#2	1,1739(42)		

---

**Tabelle 30:** Bindungslängen und Bindungswinkel in Rb(18krone6)N<sub>3</sub> · 3 NH<sub>3</sub>

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(N1A) ··· N(3)	0,77(6)	2,73(6)	3,432(5)	152(5)
N(1)–H(N1C) ··· N(5)	0,99(8)	2,29(8)	3,280(5)	173(6)
N(1)–H(N1C) ··· N(4)	0,99(8)	2,56(7)	3,452(4)	150(5)
N(2)–H(N2A) ··· N(6)	0,83(5)	2,33(5)	3,140(5)	163(4)
N(3)–H(N3A) ··· O(6)	0,89(5)	2,57(4)	3,378(4)	151(4)
N(3)–H(N3C) ··· N(5)#1	0,89(5)	2,42(6)	3,307(5)	176(4)

---

**Tabelle 31:** Wasserstoffbrückenbindungen in Rb(18krone6)N<sub>3</sub> · 3 NH<sub>3</sub>

## Hexaamminkupfer(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Symmetrieoperatoren: #1 -x, -y, -z; #2 -x, -y-1, -z; #3 x-1, y, z; #4 -x+1, -y, -z; #5 -x, -y, -z+1; #6 -x, -y, -z-1; #7 x-1, y+1, z;

Atom	x	y	z	$U(eq)$
Cu(1)	0,00000	0,00000	0,00000	0,0246(1)
N(2)	-0,1072(2)	0,0097(2)	0,20217(15)	0,0262(3)
H(2A)	-0,206(3)	0,076(3)	0,205(2)	0,023(5)
H(2B)	-0,015(4)	0,053(3)	0,272(3)	0,036(5)
H(2C)	-0,141(3)	-0,097(4)	0,216(2)	0,037(6)
N(3)	-0,1090(2)	-0,2824(2)	-0,06884(17)	0,0263(3)
H(3A)	-0,128(3)	-0,337(4)	-0,002(3)	0,036(6)
H(3B)	-0,025(4)	-0,354(4)	-0,118(3)	0,039(6)
H(3C)	-0,216(4)	-0,281(3)	-0,127(3)	0,035(5)
N(4)	-0,3245(2)	0,1274(3)	-0,11125(19)	0,0327(3)
H(4A)	-0,313(4)	0,175(4)	-0,190(3)	0,046(6)
H(4B)	-0,396(4)	0,034(4)	-0,146(3)	0,044(6)
H(4C)	-0,378(4)	0,201(4)	-0,059(3)	0,053(8)
N(5)	0,2338(3)	0,1517(3)	0,44251(18)	0,0348(3)
H(5A)	0,328(4)	0,201(4)	0,408(3)	0,051(7)
H(5B)	0,232(3)	0,220(4)	0,529(3)	0,039(6)
H(5C)	0,263(4)	0,043(5)	0,452(3)	0,054(8)
N(6)	-0,2416(3)	0,3318(3)	-0,4062(2)	0,0396(4)
H(6A)	-0,272(4)	0,316(4)	-0,501(3)	0,056(7)
H(6B)	-0,301(5)	0,431(5)	-0,366(3)	0,064(9)
H(6C)	-0,122(5)	0,367(4)	-0,386(3)	0,060(8)
N(1A)	0,3363(2)	-0,4441(2)	-0,22653(14)	0,0259(3)
N(1B)	0,4592(2)	-0,3241(2)	-0,23518(17)	0,0339(3)
N(1C)	-0,2103(2)	-0,4390(2)	0,21899(17)	0,0336(3)

**Tabelle 32:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu(1)	0,02789(17)	0,02062(16)	0,02518(16)	-0,00436(11)	0,00654(10)	0,00221(10)
N(2)	0,0260(8)	0,0243(7)	0,0290(7)	-0,0007(7)	0,0057(6)	0,0046(5)
N(3)	0,0270(8)	0,0236(7)	0,0282(7)	-0,0022(6)	0,0043(6)	0,0040(6)
N(4)	0,0309(8)	0,0336(8)	0,0326(8)	-0,0002(8)	0,0035(6)	0,0029(7)
N(5)	0,0381(9)	0,0328(9)	0,0328(8)	-0,0046(8)	0,0050(6)	0,0033(7)
N(6)	0,0434(10)	0,0337(9)	0,0409(9)	-0,0018(8)	0,0002(7)	0,0071(7)
N(1A)	0,0264(7)	0,0258(7)	0,0253(6)	0,0037(6)	0,0049(5)	0,0023(5)
N(1B)	0,0277(7)	0,0322(8)	0,0412(8)	-0,0060(7)	0,0062(6)	0,0042(6)
N(1C)	0,0349(8)	0,0268(7)	0,0400(8)	-0,0061(7)	0,0110(6)	0,0052(6)

**Tabelle 33:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Cu(1)–N(2)	2,0490(14)	N(2)–Cu(1)–N(3)	91,11(7)
Cu(1)–N(3)	2,0559(15)	N(2)–Cu(1)–N(4)	91,28(7)
Cu(1)–N(4)	2,5705(18)	N(3)–Cu(1)–N(4)	90,03(7)

---

N(1B)–N(1A)	1,1856(20)	N(1B)–N(1A)–N(1C)#2	178,44(17)
N(1A)–N(1C)#2	1,1827(20)		

---

**Tabelle 34:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(2)–H(2A) $\cdots$ N(1B)#1	0,82(2)	2,47(3)	3,278(3)	169,4(18)
N(2)–H(2B) $\cdots$ N(5)	0,86(2)	2,19(3)	3,052(2)	176(2)
N(2)–H(2C) $\cdots$ N(1C)	0,81(3)	2,42(3)	3,214(2)	169(2)
N(3)–H(3A) $\cdots$ N(1C)	0,80(3)	2,36(3)	3,146(2)	168(2)
N(3)–H(3B) $\cdots$ N(1C)#2	0,88(3)	2,33(3)	3,203(3)	172(2)
N(3)–H(3C) $\cdots$ N(1B)#3	0,86(3)	2,31(3)	3,148(2)	163,9(19)
N(4)–H(4A) $\cdots$ N(6)	0,85(3)	2,49(3)	3,344(3)	173(2)
N(4)–H(4B) $\cdots$ N(1B)#3	0,80(3)	2,62(3)	3,400(2)	164(2)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(1A)#1	0,77(3)	2,85(3)	3,493(2)	143(3)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(1B)#1	0,77(3)	2,80(3)	3,460(3)	146(3)
N(5)–H(5A) $\cdots$ N(1B)#4	0,83(3)	2,49(3)	3,295(2)	163(2)
N(5)–H(5B) $\cdots$ N(1C)#5	0,85(3)	2,57(3)	3,416(2)	176(2)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(6)#1	0,80(3)	2,57(3)	3,324(3)	158(3)
N(6)–H(6A) $\cdots$ N(1B)#6	0,86(3)	2,62(3)	3,451(3)	162(3)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(1B)#7	0,86(4)	2,61(4)	3,453(3)	167(3)
N(6)–H(6C) $\cdots$ N(1C)#1	0,84(3)	2,58(3)	3,363(3)	156(2)

---

**Tabelle 35:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

## Hexaamminnickel(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Symmetrieeoperatoren: #1 -x, -y+1, -z+1 ; #2 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; #3 x-1/2, -y+3/2, z-1/2;  
#4 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; #5 x, y, z-1; #6 x+1/2, -y+3/2, z-1/2; #7 x-1/2, -y+1/2, z-1/2; #8 -x, -y+1,  
-z+1; #9 -x, -y+1, -z;

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	0,00000	0,50000	0,00000	0,0191(1)
N(1)	0,22219(16)	0,64804(14)	0,52819(16)	0,0247(3)
N(2)	0,24872(18)	0,64021(16)	0,41324(17)	0,0345(4)
N(3)	0,19647(19)	0,65787(17)	0,64373(18)	0,0352(4)
N(4)	0,08944(19)	0,40485(17)	0,19952(17)	0,0256(3)
H(4A)	0,018(3)	0,378(2)	0,241(2)	0,039(6)
H(4B)	0,145(3)	0,458(2)	0,256(3)	0,038(6)
H(4C)	0,143(3)	0,335(2)	0,186(2)	0,041(6)
N(5)	0,07407(19)	0,69527(16)	0,08558(19)	0,0260(3)
H(5A)	0,149(3)	0,719(2)	0,049(2)	0,037(6)
H(5B)	0,101(3)	0,692(2)	0,175(3)	0,039(6)
H(5C)	0,004(3)	0,752(2)	0,065(2)	0,043(7)
N(6)	0,21547(17)	0,47532(15)	-0,05713(19)	0,0253(3)
H(6A)	0,286(3)	0,489(3)	0,013(3)	0,045(6)
H(6B)	0,227(2)	0,395(2)	-0,092(2)	0,040(6)
H(6C)	0,226(3)	0,532(2)	-0,121(3)	0,042(7)
N(7)	0,3334(2)	0,8048(2)	-0,0622(2)	0,0360(4)
H(7A)	0,317(3)	0,773(3)	-0,146(3)	0,052(7)
H(7B)	0,329(3)	0,894(3)	-0,074(3)	0,069(8)
H(7C)	0,425(4)	0,786(3)	-0,027(3)	0,072(9)
N(8)	0,0281(2)	0,0328(2)	0,2827(2)	0,0394(5)
H(8A)	0,072(3)	0,054(2)	0,210(3)	0,049(7)
H(8B)	-0,046(3)	-0,022(3)	0,248(3)	0,051(7)
H(8C)	-0,019(3)	0,104(3)	0,302(3)	0,057(8)

**Tabelle 36:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ni(1)	0,01865(14)	0,02028(14)	0,01822(15)	0,00028(16)	0,00389(10)	0,00025(15)
N(1)	0,0221(7)	0,0225(7)	0,0280(9)	-0,0042(6)	0,0020(6)	-0,0003(6)
N(2)	0,0391(9)	0,0392(9)	0,0274(9)	-0,0075(7)	0,0115(7)	-0,0063(7)
N(3)	0,0411(9)	0,0406(9)	0,0254(9)	-0,0054(7)	0,0102(7)	-0,0001(7)
N(4)	0,0265(8)	0,0267(8)	0,0234(8)	0,0003(7)	0,0050(7)	0,0018(6)
N(5)	0,0247(8)	0,0261(8)	0,0267(10)	0,0000(7)	0,0045(7)	-0,0018(7)
N(6)	0,0240(7)	0,0267(10)	0,0259(8)	0,0010(6)	0,0071(7)	0,0010(7)
N(7)	0,0386(11)	0,035(1)	0,0331(11)	-0,0062(8)	0,0043(9)	-0,0008(8)
N(8)	0,0305(9)	0,0506(13)	0,038(1)	-0,0025(8)	0,0097(8)	0,0036(8)

**Tabelle 37:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Ni(1)–N(4)	2,1389(16)	N(4)–Ni(1)–N(5)	91,59(7)
Ni(1)–N(5)	2,1586(15)	N(4)–Ni(1)–N(6)	89,36(7)

---

Ni(1)–N(6)	2,1401(14)	N(5)–Ni(1)–N(6)	88,66(6)
N(2)–N(1)	1,1817(21)	N(2)–N(1)–N(3)	178,98(18)
N(1)–N(3)	1,1859(21)		

---

**Tabelle 38:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(4)–H(4A) $\cdots$ N(3)#1	0,86(2)	2,45(2)	3,306(2)	170,6(19)
N(4)–H(4B) $\cdots$ N(2)	0,84(2)	2,42(3)	3,243(2)	166,3(19)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(2)#2	0,87(2)	2,45(2)	3,300(2)	165(2)
N(5)–H(5A) $\cdots$ N(7)	0,86(2)	2,32(2)	3,172(3)	173(2)
N(5)–H(5B) $\cdots$ N(2)	0,84(3)	2,45(3)	3,259(3)	161(2)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(2)#3	0,84(3)	2,67(3)	3,460(3)	157(2)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(1)#3	0,84(3)	2,68(3)	3,471(2)	158,3(19)
N(6)–H(6A) $\cdots$ N(8)#4	0,84(3)	2,34(3)	3,172(3)	176(2)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(3)#2	0,88(2)	2,54(2)	3,400(2)	168(2)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(1)#2	0,88(2)	2,55(2)	3,303(2)	144,1(18)
N(6)–H(6C) $\cdots$ N(3)#5	0,86(2)	2,55(3)	3,375(2)	163(2)
N(7)–H(7A) $\cdots$ N(3)#5	0,85(3)	2,38(3)	3,192(3)	161(2)
N(7)–H(7B) $\cdots$ N(1)#4	0,89(3)	2,62(3)	3,474(3)	160(2)
N(7)–H(7C) $\cdots$ N(1)#6	0,84(3)	2,70(3)	3,459(3)	151(3)
N(8)–H(8A) $\cdots$ N(2)#2	0,90(3)	2,36(3)	3,214(2)	159(2)
N(8)–H(8B) $\cdots$ N(3)#7	0,87(3)	2,69(3)	3,553(3)	171(2)
N(8)–H(8C) $\cdots$ N(3)#8	0,86(3)	2,97(3)	3,828(3)	176(2)

---

**Tabelle 39:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

## Hexaammincobalt(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Symmetrieoperatoren: #1 x-1, y, z+1; #2 -x+1, -y+1, -z+2; #3 x-1/2, -y+1/2, z+1/2; #4 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2; #5 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2; #6 -x+1, -y+1, -z+1; #7 x-1, y, z; #8 -x, -y+1, -z+2;

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	0,00000	0,50000	1,00000	0,0206(1)
N(1)	0,77715(13)	0,35326(13)	0,47300(13)	0,0230(3)
N(2)	0,75115(17)	0,35893(16)	0,58776(15)	0,0368(3)
N(3)	0,80257(17)	0,34407(16)	0,35765(15)	0,0375(3)
N(4)	0,08933(17)	0,40439(15)	1,20407(14)	0,0271(3)
H(4A)	0,017(2)	0,378(2)	1,249(2)	0,038(5)
H(4B)	0,147(3)	0,455(2)	1,261(3)	0,044(6)
H(4C)	0,141(3)	0,336(2)	1,191(2)	0,042(6)
N(5)	0,07543(17)	0,69955(14)	1,08538(16)	0,0278(3)
H(5A)	0,149(3)	0,726(2)	1,051(2)	0,040(6)
H(5B)	0,105(2)	0,697(2)	1,176(3)	0,042(6)
H(5C)	0,006(3)	0,756(3)	1,066(2)	0,050(7)
N(6)	0,21917(15)	0,47414(14)	0,94245(16)	0,0269(3)
H(6A)	0,290(2)	0,488(2)	1,012(2)	0,041(5)
H(6B)	0,233(2)	0,393(2)	0,906(2)	0,040(5)
H(6C)	0,230(2)	0,530(2)	0,877(2)	0,043(6)
N(7)	0,1653(2)	0,30498(19)	0,56506(19)	0,0381(3)
H(7A)	0,184(2)	0,272(2)	0,650(3)	0,042(6)
H(7B)	0,074(4)	0,279(3)	0,532(3)	0,075(9)
H(7C)	0,171(3)	0,390(3)	0,581(3)	0,068(8)
N(8)	0,5283(2)	0,46643(19)	0,78263(18)	0,0416(4)
H(8A)	0,569(3)	0,448(2)	0,713(3)	0,050(6)
H(8B)	0,454(3)	0,520(2)	0,747(2)	0,047(6)
H(8C)	0,477(3)	0,394(3)	0,798(3)	0,057(7)

**Tabelle 40:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Co(1)	0,01971(13)	0,02277(14)	0,01915(13)	0,00033(14)	0,00382(8)	0,00033(13)
N(1)	0,0201(6)	0,0233(6)	0,0243(7)	-0,0043(5)	0,0016(5)	-0,0010(5)
N(2)	0,0401(8)	0,0415(8)	0,0304(7)	-0,0073(6)	0,0107(6)	-0,0059(6)
N(3)	0,0442(8)	0,0417(8)	0,0278(7)	-0,0054(7)	0,0101(6)	-0,0004(6)
N(4)	0,0287(7)	0,0291(7)	0,0232(6)	0,0007(6)	0,0044(6)	0,0020(5)
N(5)	0,0258(7)	0,0284(7)	0,0287(7)	-0,0003(6)	0,0047(6)	-0,0020(6)
N(6)	0,0253(7)	0,0284(9)	0,0283(7)	0,0012(5)	0,0084(6)	0,0009(6)
N(7)	0,0414(10)	0,0385(9)	0,0331(8)	0,0077(7)	0,0044(7)	0,0003(7)
N(8)	0,0309(8)	0,0556(12)	0,0393(8)	0,0028(7)	0,0097(7)	-0,0045(7)

**Tabelle 41:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Co(1)–N(4)	2,1852(14)	N(4)–Co(1)–N(5)	91,61(6)
Co(1)–N(5)	2,2051(14)	N(4)–Co(1)–N(6)	89,43(3)
Co(1)–N(6)	2,1821(14)	N(5)–Co(1)–N(6)	88,48(6)



---

N(2)–N(1)	1,1787(19)	N(2)–N(1)–N(3)	178,29(16)
N(1)–N(3)	1,1843(20)		

---

**Tabelle 42:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(4)–H(4A) $\cdots$ N(3)#1	0,89(2)	2,41(2)	3,297(2)	170,4(18)
N(4)–H(4B) $\cdots$ N(2)#2	0,84(3)	2,42(2)	3,237(2)	163(2)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(2)#3	0,85(2)	2,48(2)	3,310(2)	165,0(19)
N(5)–H(5A) $\cdots$ N(7)#4	0,84(2)	2,34(3)	3,180(2)	174(2)
N(5)–H(5B) $\cdots$ N(2)#2	0,86(2)	2,45(2)	3,270(2)	161,5(19)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(2)#5	0,84(3)	2,69(3)	3,466(2)	155(2)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(1)#5	0,84(3)	2,69(3)	3,479(2)	157(2)
N(6)–H(6A) $\cdots$ N(8)#2	0,84(2)	2,35(2)	3,178(2)	174,8(19)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(3)#3	0,90(2)	2,51(2)	3,397(2)	167,7(17)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(1)#3	0,90(2)	2,55(2)	3,3065(19)	142,7(17)
N(6)–H(6C) $\cdots$ N(3)#6	0,86(2)	2,55(2)	3,384(2)	163,2(19)
N(7)–H(7A) $\cdots$ N(3)#3	0,87(3)	2,37(3)	3,203(2)	161,6(19)
N(7)–H(7B) $\cdots$ N(1)#7	0,86(3)	2,73(3)	3,475(2)	146(3)
N(7)–H(7B) $\cdots$ N(3)#7	0,86(3)	2,75(3)	3,496(3)	145(3)
N(7)–H(7C) $\cdots$ N(1)#6	0,86(3)	2,67(3)	3,474(2)	156(2)
N(7)–H(7C) $\cdots$ N(3)#6	0,86(3)	2,71(3)	3,573(3)	177(3)
N(8)–H(8A) $\cdots$ N(2)	0,85(3)	2,41(3)	3,210(2)	159(2)
N(8)–H(8B) $\cdots$ N(3)#6	0,87(3)	2,70(3)	3,563(3)	171,7(19)
N(8)–H(8C) $\cdots$ N(3)#3	0,89(3)	2,97(3)	3,856(3)	178(2)

---

**Tabelle 43:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$

## Hexaammincadmium(II)-azid-Ammoniakat (1/4)

Symmetrieeoperatoren: #1 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; #2 x+1/2, -y+1/2, z+1/2; #3 -x+1/2, -y+1/2, -z; #4 x, -y, z-1/2; #5 x+1/2, y-1/2, z; #6 -x+1, -y, -z+1; #7 -x, y, -z+1/2; #8 x, -y, z+1/2; #9 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; #10 -x+1, y, -z+1/2;

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	0,50000	0,02025(2)	0,25000	0,0185(1)
N(1)	0,10136(13)	0,20316(13)	0,13344(13)	0,0206(3)
N(2)	0,15246(15)	0,15946(15)	0,22455(14)	0,0283(4)
N(3)	0,04927(15)	0,24765(15)	0,04205(14)	0,0289(4)
N(4)	0,39930(14)	0,03398(17)	0,35661(14)	0,0228(3)
H(4A)	0,3979(19)	-0,035(2)	0,386(2)	0,030(6)
H(4B)	0,436(2)	0,082(2)	0,410(2)	0,028(6)
H(4C)	0,333(2)	0,063(2)	0,314(2)	0,029(6)
N(5)	0,36793(15)	0,16731(16)	0,12762(15)	0,0249(4)
H(5A)	0,384(2)	0,199(2)	0,075(2)	0,034(6)
H(5B)	0,364(2)	0,228(2)	0,168(2)	0,038(7)
H(5C)	0,302(3)	0,133(3)	0,090(2)	0,053(8)
N(6)	0,61927(15)	-0,13597(15)	0,37549(15)	0,0227(4)
H(6A)	0,631(2)	-0,197(2)	0,339(2)	0,035(6)
H(6B)	0,588(2)	-0,167(2)	0,414(2)	0,042(7)
H(6C)	0,679(2)	-0,101(2)	0,423(2)	0,038(7)
N(7)	0,14186(16)	0,0135(2)	0,44655(19)	0,0370(4)
H(7A)	0,100(3)	0,065(4)	0,454(3)	0,081(12)
H(7B)	0,109(3)	-0,049(4)	0,451(3)	0,074(11)
H(7C)	0,129(4)	0,034(4)	0,386(4)	0,107(16)
N(8)	0,36179(19)	0,35909(18)	0,29404(17)	0,0304(4)
H(8A)	0,360(2)	0,443(3)	0,293(2)	0,038(7)
H(8B)	0,413(2)	0,338(2)	0,357(2)	0,041(7)
H(8C)	0,301(3)	0,335(2)	0,287(2)	0,047(8)

**Tabelle 44:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cd(1)	0.01959(10)	0.01686(9)	0.01797(9)	0.00000	0.00850(7)	0.00000
N(1)	0.0206(8)	0.0167(7)	0.0266(9)	-0.0018(6)	0.0133(7)	-0.0044(6)
N(2)	0.0283(9)	0.0263(9)	0.0262(9)	0.0031(6)	0.0104(8)	0.0016(6)
N(3)	0.0326(9)	0.0296(9)	0.0238(8)	0.0036(7)	0.0134(7)	0.0018(7)
N(4)	0.0230(8)	0.0224(9)	0.0215(7)	0.0011(7)	0.0098(7)	0.0011(7)
N(5)	0.0269(9)	0.0233(9)	0.0248(9)	0.0036(7)	0.0129(8)	0.0035(7)
N(6)	0.0235(9)	0.0208(9)	0.0244(8)	0.0003(6)	0.0122(8)	0.0003(7)
N(7)	0.0271(9)	0.0374(11)	0.0385(11)	0.0003(9)	0.0100(8)	0.0007(9)
N(8)	0.0298(11)	0.0280(11)	0.0321(10)	-0.0003(8)	0.0142(9)	-0.0017(7)

**Tabelle 45:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Cd(1)–N(4)	2,4245(18)	N(4)–Cd(1)–N(5)	85,59(7)
Cd(1)–N(5)	2,3476(17)	N(4)–Cd(1)–N(6)	90,06(7)

Cd(1)–N(6)	2,3671(17)	N(5)–Cd(1)–N(6)	174,66(7)
		N(4)–Cd(1)–N(4)#10	173,01(9)
		N(5)–Cd(1)–N(5)#10	95,11(9)
		N(6)–Cd(1)–N(6)#10	89,37(9)
		N(4)–Cd(1)–N(5)#10	89,69(7)
		N(4)–Cd(1)–N(6)#10	94,92(7)
		N(5)–Cd(1)–N(6)#10	87,93(7)
N(2)–N(1)	1,1720(22)	N(2)–N(1)–N(3)	179,38(21)
N(1)–N(3)	1,1793(23)		

**Tabelle 46:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(4)–H(4A) $\cdots$ N(3)#1	0,85(3)	2,50(3)	3,306(2)	159(2)
N(4)–H(4B) $\cdots$ N(3)#2	0,82(2)	2,49(3)	3,301(2)	168(2)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(2)	0,85(2)	2,36(3)	3,201(3)	171(2)
N(5)–H(5A) $\cdots$ N(3)#3	0,91(3)	2,25(3)	3,142(3)	169(2)
N(5)–H(5B) $\cdots$ N(8)	0,88(3)	2,22(3)	3,084(3)	171(2)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(7)#4	0,86(3)	2,60(3)	3,423(3)	160(3)
N(6)–H(6A) $\cdots$ N(2)#5	0,89(3)	2,30(3)	3,181(3)	173(2)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(3)#1	0,88(3)	2,39(3)	3,240(3)	162(2)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(1)#1	0,88(3)	2,70(3)	3,397(3)	137(2)
N(6)–H(6C) $\cdots$ N(7)#6	0,84(3)	2,37(3)	3,204(3)	175(2)
N(7)–H(7A) $\cdots$ N(3)#7	0,84(4)	2,83(4)	3,667(3)	174(3)
N(7)–H(7A) $\cdots$ N(1)#7	0,84(4)	2,80(4)	3,553(3)	151(3)
N(7)–H(7B) $\cdots$ N(3)#8	0,82(4)	2,79(4)	3,568(3)	161(3)
N(7)–H(7C) $\cdots$ N(2)	0,78(5)	2,72(5)	3,451(3)	158(4)
N(8)–H(8A) $\cdots$ N(2)#9	0,91(3)	2,34(3)	3,244(3)	175(2)
N(8)–H(8B) $\cdots$ N(3)#2	0,82(3)	2,44(3)	3,252(3)	172(2)
N(8)–H(8C) $\cdots$ N(2)	0,81(3)	2,58(3)	3,298(3)	148(3)

**Tabelle 47:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$

## Hexaamminkupfer(II)-dicyanamid-Ammoniakat (1/2)

Symmetrieoperatoren: #1 -x, -y+1, -z; #2 -x+1, -y+1, -z+1; #3 -x+1, -y+1, -z; #4 x, y+1, z; #5 x, y, z-1; #6 x-1, y, z; #7 x+1, y, z;

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0,00000	0,50000	0,00000	0,0250(2)
N(1)	0,4391(4)	0,2888(4)	0,7110(3)	0,0421(7)
C(1)	0,3165(4)	0,2683(4)	0,5992(3)	0,0305(6)
N(2)	0,1708(5)	0,2594(4)	0,4790(3)	0,0428(7)
C(2)	0,1354(4)	0,1289(4)	0,3570(3)	0,0283(6)
N(3)	0,0914(4)	0,0229(4)	0,2436(3)	0,0362(6)
N(4)	0,2264(4)	0,7600(4)	0,0017(3)	0,0283(5)
H(4A)	0,338(5)	0,774(4)	0,070(4)	0,028(8)
H(4B)	0,253(6)	0,760(5)	-0,080(4)	0,04(1)
H(4C)	0,182(7)	0,850(6)	0,037(4)	0,055(12)
N(5)	0,2682(4)	0,3304(4)	0,0276(3)	0,0298(6)
H(5A)	0,225(5)	0,237(6)	0,069(4)	0,036(9)
H(5B)	0,383(6)	0,400(5)	0,089(4)	0,042(9)
H(5C)	0,283(6)	0,285(5)	-0,050(4)	0,038(10)
N(6)	0,0561(4)	0,5708(4)	0,2323(3)	0,0285(5)
H(6A)	-0,030(6)	0,490(5)	0,274(4)	0,037(9)
H(6B)	0,045(6)	0,691(6)	0,249(4)	0,042(9)
H(6C)	0,179(7)	0,572(5)	0,272(4)	0,048(10)
N(7)	0,6771(5)	0,2315(5)	0,3351(3)	0,0401(7)
H(7A)	0,600(8)	0,112(8)	0,326(5)	0,079(15)
H(7B)	0,768(8)	0,237(7)	0,414(6)	0,079(15)
H(7C)	0,604(9)	0,286(9)	0,360(6)	0,09(2)

**Tabelle 48:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu(1)	0,0265(3)	0,0250(3)	0,0214(3)	0,0055(2)	0,0051(2)	0,0028(2)
N(1)	0,0333(14)	0,0544(17)	0,0325(13)	0,0113(13)	0,0022(11)	-0,0036(12)
C(1)	0,0313(15)	0,0313(15)	0,0295(14)	0,0108(13)	0,0093(13)	0,0002(11)
N(2)	0,0536(17)	0,0486(16)	0,0287(12)	0,0307(14)	-0,0023(12)	-0,0045(11)
C(2)	0,0278(15)	0,0305(14)	0,0294(14)	0,0120(12)	0,0074(12)	0,0085(12)
N(3)	0,0418(15)	0,0334(13)	0,0309(13)	0,0107(12)	0,0062(11)	0,0015(11)
N(4)	0,0274(13)	0,0300(14)	0,0269(13)	0,0086(11)	0,0069(11)	0,0019(10)
N(5)	0,0300(14)	0,0313(14)	0,0279(13)	0,0097(12)	0,0067(12)	0,0035(12)
N(6)	0,0308(14)	0,0293(14)	0,0256(11)	0,0103(12)	0,0059(11)	0,0037(10)
N(7)	0,0387(16)	0,0477(18)	0,0365(15)	0,0141(15)	0,0122(13)	0,0115(13)

**Tabelle 49:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Cu(1)–N(4)	2,0432(24)	N(4)–Cu(1)–N(5)	90,04(11)
Cu(1)–N(5)	2,4698(27)	N(4)–Cu(1)–N(6)	87,89(11)
Cu(1)–N(6)	2,0412(23)	N(5)–Cu(1)–N(6)	90,77(11)
N(1)–C(1)	1,1465(35)	N(1)–C(1)–N(2)	173,96(33)

---

C(1)–N(2)	1,3057(36)	C(1)–N(2)–C(2)	119,84(27)
N(2)–C(2)	1,3119(39)	N(2)–C(2)–N(3)	173,53(31)
C(2)–N(3)	1,1485(37)		

---

**Tabelle 50:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(4)–H(4A) $\cdots$ N(1)#2	0,86(3)	2,41(3)	3,226(4)	159(3)
N(4)–H(4B) $\cdots$ N(7)#3	0,79(4)	2,43(4)	3,228(4)	178(4)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(3)#4	0,85(5)	2,42(5)	3,196(4)	151(3)
N(5)–H(5A) $\cdots$ N(3)	0,81(4)	2,42(4)	3,200(4)	165(3)
N(5)–H(5B) $\cdots$ N(1)#2	0,85(4)	2,56(4)	3,291(4)	145(3)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(1)#5	0,78(4)	2,58(4)	3,304(4)	155(3)
N(6)–H(6A) $\cdots$ N(7)#6	0,87(4)	2,49(4)	3,338(4)	167(3)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(3)#4	0,89(4)	2,32(4)	3,176(4)	162(3)
N(6)–H(6C) $\cdots$ N(1)#2	0,85(4)	2,47(4)	3,222(4)	148(3)
N(7)–H(7B) $\cdots$ N(2)#7	0,84(5)	2,66(5)	3,315(4)	136(4)

---

**Tabelle 51:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

## Hexaammincadmium(II)-dicyanamid-Ammoniakat (1/2)

Symmetrieeoperatoren: #1 -x, -y, -z+1; #2 -x, -y, -z; #3 -x+1, -y, -z+1; #4 x, y, z-1; #5 x, y+1, z; #6 x-1, y, z-1; #7 -x, -y-1, -z;

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	0,00000	0,00000	0,00000	0,0263(1)
C(1)	0,1145(4)	-0,3818(4)	0,3488(4)	0,0310(6)
C(2)	0,2760(5)	-0,2236(4)	0,5924(4)	0,0332(6)
N(1)	0,0966(4)	-0,4786(4)	0,2375(3)	0,0375(6)
N(2)	-0,1190(4)	0,2671(4)	0,5319(3)	0,0380(6)
N(3)	0,4059(4)	-0,1734(5)	0,7077(4)	0,0481(7)
N(4)	0,2616(4)	0,2867(4)	-0,0004(4)	0,0335(6)
H(4A)	0,379(8)	0,292(7)	0,071(6)	0,055(12)
H(4B)	0,286(7)	0,305(7)	-0,080(6)	0,048(12)
H(4C)	0,230(7)	0,382(7)	0,029(6)	0,053(12)
N(5)	-0,2501(4)	0,1641(4)	-0,0241(4)	0,0324(5)
H(5A)	-0,209(8)	0,273(8)	-0,056(6)	0,064(14)
H(5B)	-0,358(8)	0,096(7)	-0,083(6)	0,055(13)
H(5C)	-0,272(8)	0,196(7)	0,062(7)	0,060(14)
N(6)	-0,1041(4)	-0,0876(4)	-0,2716(3)	0,0338(5)
H(6A)	-0,044(7)	-0,009(7)	-0,319(6)	0,048(11)
H(6B)	-0,085(7)	-0,189(7)	-0,296(6)	0,049(12)
H(6C)	-0,232(9)	-0,109(7)	-0,296(6)	0,056(13)
N(7)	0,3692(5)	0,3082(6)	0,6821(4)	0,0497(8)
H(7A)	0,476(10)	0,408(9)	0,670(7)	0,083(17)
H(7B)	0,267(10)	0,321(8)	0,609(7)	0,075(16)
H(7C)	0,401(13)	0,201(13)	0,649(10)	0,13(3)

**Tabelle 52:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cd(1)	0,02405(16)	0,02707(17)	0,02630(19)	0,00599(10)	0,00738(11)	0,00222(11)
C(1)	0,0258(12)	0,0332(13)	0,0327(18)	0,0073(10)	0,0077(11)	0,0067(14)
C(2)	0,0308(14)	0,0350(14)	0,0337(18)	0,0070(11)	0,0143(13)	0,0003(12)
N(1)	0,0400(13)	0,0367(13)	0,0333(17)	0,009(1)	0,0106(11)	0,0001(12)
N(2)	0,0383(13)	0,0444(14)	0,0323(16)	0,0185(11)	0,0061(11)	0,0006(12)
N(3)	0,0331(14)	0,0649(19)	0,0380(18)	0,0112(13)	0,0042(12)	-0,0076(14)
N(4)	0,0304(12)	0,0290(13)	0,0384(17)	0,0036(10)	0,0122(11)	0,0026(11)
N(5)	0,0298(12)	0,0328(13)	0,0340(16)	0,010(1)	0,0086(11)	0,0021(12)
N(6)	0,0359(14)	0,0363(14)	0,0294(15)	0,0118(11)	0,0092(11)	0,0036(11)
N(7)	0,0360(14)	0,071(2)	0,0383(18)	0,0127(15)	0,0096(13)	0,0068(16)

**Tabelle 53:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
Cd(1)–N(4)	2,3529(26)	N(4)–Cd(1)–N(5)	90,54(10)
Cd(1)–N(5)	2,3729(26)	N(4)–Cd(1)–N(6)	94,66(11)
Cd(1)–N(6)	2,3729(29)	N(5)–Cd(1)–N(6)	89,58(11)
N(1)–C(1)	1,1547(45)	N(1)–C(1)–N(2)#1	174,36(31)

---

C(1)–N(2)#1	1,3156(47)	C(1)–N(2)#1–C(2)	120,19(27)
N(2)#1–C(2)	1,3074(44)	N(2)#1–C(2)–N(3)	173,42(36)
C(2)–N(3)	1,1562(47)		

---

**Tabelle 54:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(4)–H(4A) $\cdots$ N(3)#3	0,90(5)	2,56(5)	3,391(4)	154(4)
N(4)–H(4B) $\cdots$ N(7)#4	0,79(5)	2,36(6)	3,143(5)	170(5)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(1)#5	0,84(5)	2,58(5)	3,293(4)	144(4)
N(5)–H(5A) $\cdots$ N(1)#2	0,86(6)	2,42(6)	3,223(4)	155(5)
N(5)–H(5B) $\cdots$ N(3)#6	0,81(5)	2,51(6)	3,272(5)	158(5)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(3)#1	0,86(6)	2,48(6)	3,303(5)	161(4)
N(6)–H(6A) $\cdots$ N(2)#4	0,82(5)	2,62(5)	3,270(4)	137(4)
N(6)–H(6B) $\cdots$ N(1)#7	0,82(5)	2,53(5)	3,249(4)	147(4)
N(6)–H(6C) $\cdots$ N(3)#6	0,83(5)	2,43(6)	3,238(4)	164(5)
N(7)–H(7B) $\cdots$ N(2)	0,88(6)	2,51(6)	3,253(4)	143(5)

---

**Tabelle 55:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$

## Bis(ammonium)acetylendicarboxylat-Ammoniakat (1/6)

Symmetrieoperatoren: #1 x+1, y, z; #2 x+1, y-1, z; #3 -x+1, -y+1, -z+2; #4 x, y-1, z; #5 -x, -y+1, -z+2; #6 -x, -y+1, -z+1; #7 -x, -y+2, -z+1; #8 x-1, y, z;

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	-0,00046(11)	0,48322(9)	0,73150(7)	0,0332(2)
O(2)	-0,33893(11)	0,47350(8)	0,75583(7)	0,0307(2)
O(3)	-0,14082(12)	0,95399(9)	0,83821(7)	0,0340(2)
O(4)	-0,29519(15)	1,02893(10)	0,67148(8)	0,0457(3)
C(1)	-0,18165(15)	0,67758(12)	0,74486(9)	0,0264(3)
C(2)	-0,19153(15)	0,79486(12)	0,74826(9)	0,0263(3)
C(3)	-0,17262(15)	0,53316(12)	0,74398(9)	0,0252(2)
C(4)	-0,21019(15)	0,93715(12)	0,75277(9)	0,0265(2)
N(1)	0,62017(15)	0,17681(12)	0,88207(9)	0,0285(2)
H(1A)	0,482(2)	0,1631(16)	0,8804(12)	0,038(4)
H(1B)	0,654(2)	0,2693(19)	0,8315(14)	0,045(4)
H(1C)	0,694(2)	0,1117(18)	0,8638(13)	0,042(4)
H(1D)	0,651(2)	0,1712(18)	0,9588(15)	0,049(4)
N(2)	0,18349(16)	0,16305(13)	0,88197(10)	0,0345(2)
H(2A)	0,117(3)	0,101(2)	0,8639(15)	0,057(5)
H(2B)	0,135(2)	0,251(2)	0,8391(15)	0,051(4)
H(2C)	0,136(3)	0,1472(19)	0,9590(17)	0,053(4)
N(3)	0,28695(18)	0,80614(15)	0,90077(10)	0,0378(3)
H(3A)	0,165(3)	0,8381(18)	0,8815(14)	0,049(4)
H(3B)	0,287(3)	0,711(2)	0,9114(16)	0,060(5)
H(3C)	0,371(3)	0,847(2)	0,8374(18)	0,062(5)
N(4)	0,2786(2)	0,47727(14)	0,94661(11)	0,0470(3)
H(4A)	0,261(4)	0,415(3)	1,020(2)	0,102(8)
H(4B)	0,186(3)	0,461(2)	0,9051(19)	0,076(6)
H(4C)	0,402(4)	0,454(2)	0,9167(19)	0,081(6)
N(5)	0,33720(15)	0,66976(13)	0,64809(9)	0,0322(2)
H(5A)	0,225(3)	0,6151(18)	0,6764(14)	0,046(4)
H(5B)	0,430(2)	0,6304(17)	0,6964(13)	0,041(4)
H(5C)	0,310(2)	0,767(2)	0,6398(15)	0,054(5)
H(5D)	0,390(3)	0,6711(19)	0,5710(16)	0,056(5)
N(6)	0,2806(2)	0,97244(14)	0,58936(11)	0,0430(3)
H(6A)	0,402(3)	1,004(2)	0,5967(16)	0,062(5)
H(6B)	0,266(3)	0,997(2)	0,5111(18)	0,064(5)
H(6C)	0,182(4)	1,019(3)	0,605(2)	0,089(7)
N(7)	-0,50174(16)	0,31835(12)	0,57570(9)	0,0333(2)
H(7A)	-0,635(3)	0,3095(17)	0,5830(14)	0,049(4)
H(7B)	-0,465(3)	0,388(2)	0,6019(15)	0,056(5)
H(7C)	-0,448(2)	0,2318(19)	0,6227(13)	0,043(4)
N(8)	0,02247(17)	0,29349(16)	0,57968(12)	0,0440(3)
H(8A)	-0,069(3)	0,225(2)	0,6012(17)	0,067(5)
H(8B)	-0,012(3)	0,344(2)	0,6235(18)	0,063(5)
H(8C)	-0,007(3)	0,351(2)	0,505(2)	0,085(7)

**Tabelle 56:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{NH}_3$



Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(1)	0,0294(4)	0,0277(5)	0,0459(5)	0,0029(3)	-0,0035(3)	-0,0180(4)
O(2)	0,0291(4)	0,0244(4)	0,0388(4)	-0,0018(3)	-0,0048(3)	-0,0115(3)
O(3)	0,0407(4)	0,0306(5)	0,0374(4)	0,0060(3)	-0,0120(3)	-0,0191(3)
O(4)	0,0662(6)	0,0283(5)	0,0478(5)	0,0131(4)	-0,0285(4)	-0,0162(4)
C(1)	0,0242(5)	0,0267(7)	0,0287(5)	-0,0007(4)	-0,0014(4)	-0,0109(4)
C(2)	0,0271(5)	0,0255(7)	0,0265(5)	0,0000(4)	-0,0034(4)	-0,0097(4)
C(3)	0,0296(5)	0,0218(6)	0,0246(5)	0,0006(4)	-0,0041(4)	-0,0088(4)
C(4)	0,0260(5)	0,0233(6)	0,0315(5)	0,0007(4)	-0,0029(4)	-0,0116(4)
N(1)	0,0317(5)	0,0244(6)	0,0313(5)	0,0015(4)	-0,0041(4)	-0,0123(4)
N(2)	0,0355(5)	0,0315(6)	0,0374(6)	-0,0016(4)	-0,0053(4)	-0,0133(5)
N(3)	0,0378(6)	0,0442(8)	0,0356(6)	0,0055(5)	-0,0071(4)	-0,0192(5)
N(4)	0,0617(8)	0,0441(7)	0,0382(6)	0,0071(6)	-0,0100(6)	-0,0182(5)
N(5)	0,0269(5)	0,0344(6)	0,0331(5)	-0,0002(4)	-0,0048(4)	-0,0096(4)
N(6)	0,0439(7)	0,0409(7)	0,0444(7)	0,0005(5)	0,0024(5)	-0,0176(5)
N(7)	0,0331(6)	0,0287(6)	0,0366(5)	0,0016(4)	-0,0033(4)	-0,0106(5)
N(8)	0,0351(6)	0,0567(8)	0,0486(7)	0,0021(5)	-0,0046(5)	-0,0294(6)

**Tabelle 57:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
O(1)–C(3)	1,2535(14)	O(1)–C(3)–O(2)	126,96(11)
O(2)–C(3)	1,2532(14)	O(1)–C(3)–C(1)	116,87(10)
C(3)–C(1)	1,4751(18)	O(2)–C(3)–C(1)	116,17(10)
C(1)–C(2)	1,2109(17)		
C(2)–C(4)	1,4720(18)	O(3)–C(4)–O(4)	126,35(12)
C(4)–O(4)	1,2451(15)	O(3)–C(4)–C(2)	117,10(10)
C(4)–O(3)	1,2539(14)	O(4)–C(4)–C(2)	116,54(10)

**Tabelle 58:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(1A) $\cdots$ N(2)	0,936(16)	1,983(16)	2,9103(16)	170,6(14)
N(1)–H(1B) $\cdots$ O(2)#1	0,937(17)	1,936(18)	2,8466(16)	163,2(14)
N(1)–H(1C) $\cdots$ O(3)#2	0,894(19)	2,015(19)	2,9065(17)	174,9(14)
N(1)–H(1D) $\cdots$ N(3)#3	0,964(18)	1,906(18)	2,8607(16)	170,4(15)
N(2)–H(2A) $\cdots$ O(3)#4	0,89(2)	2,44(2)	3,3028(17)	164,6(16)
N(2)–H(2B) $\cdots$ O(1)	0,912(19)	2,424(19)	3,3358(19)	177,9(15)
N(2)–H(2C) $\cdots$ O(3)#5	0,925(19)	2,315(19)	3,1792(17)	155,3(15)
N(3)–H(3A) $\cdots$ O(3)	0,882(18)	2,308(19)	3,1809(17)	170,4(16)
N(3)–H(3B) $\cdots$ N(4)	0,93(2)	2,26(2)	3,187(2)	177,0(16)
N(4)–H(4B) $\cdots$ O(1)	0,89(2)	2,50(2)	3,3433(18)	159,3(17)
N(4)–H(4C) $\cdots$ O(2)#1	0,93(2)	2,46(2)	3,3089(19)	153,0(18)
N(5)–H(5A) $\cdots$ O(1)	0,912(17)	1,950(17)	2,8582(17)	173,9(15)
N(5)–H(5B) $\cdots$ O(2)#1	0,871(17)	2,141(17)	2,9266(17)	149,8(14)
N(5)–H(5C) $\cdots$ N(6)	0,97(2)	1,95(2)	2,9104(19)	167,9(14)
N(5)–H(5D) $\cdots$ N(7)#6	0,975(19)	1,854(19)	2,8279(17)	176,5(16)
N(6)–H(6A) $\cdots$ O(4)#1	0,91(2)	2,34(2)	3,2199(18)	162,5(16)
N(6)–H(6B) $\cdots$ O(4)#7	0,91(2)	2,35(2)	3,2034(18)	156,3(17)

---

N(7)–H(7A)···N(8)#8	0,886(18)	2,294(18)	3,1758(17)	173,6(14)
N(7)–H(7B)···O(2)	0,93(2)	2,58(2)	3,4295(17)	153,3(15)
N(7)–H(7C)···O(4)#4	0,933(17)	2,163(18)	3,0554(18)	159,9(13)
N(8)–H(8A)···O(4)#4	0,89(2)	2,39(2)	3,279(2)	175,1(17)
N(8)–H(8B)···O(1)	0,89(2)	2,28(2)	3,1426(18)	163,0(16)
N(8)–H(8C)···O(1)#6	0,92(2)	2,76(2)	3,657(2)	166,4(18)

---

**Tabelle 59:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6 \text{NH}_3$

## Ammoniumpentanoat-Ammoniakat (1/1)

Symmetrieeoperatoren: #1  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; #2  $-x+2, -y, -z+1$ ; #3  $-x+3/2, y+1/2, z$ ; #4  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; #5  $-x+1, -y, -z+1$ ;

Atom	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
O(1)	0,70964(10)	0,14865(12)	0,55540(4)	0,0267(2)
O(2)	0,48908(9)	0,15288(12)	0,58478(4)	0,0247(2)
N(1)	0,97565(13)	0,28671(16)	0,53819(5)	0,0230(3)
H(1A)	0,8862(19)	0,244(2)	0,5473(7)	0,032(4)
H(1B)	0,9790(19)	0,308(2)	0,5002(9)	0,036(4)
H(1C)	1,043(2)	0,200(2)	0,5475(7)	0,039(4)
H(1D)	0,9963(17)	0,396(3)	0,5556(7)	0,034(4)
N(2)	0,81525(13)	-0,01352(16)	0,43858(6)	0,0267(3)
H(2A)	0,7784(19)	0,025(2)	0,4717(8)	0,039(5)
H(2B)	0,8521(18)	0,089(3)	0,4211(7)	0,037(5)
H(2C)	0,742(2)	-0,053(2)	0,4173(7)	0,040(5)
C(1)	0,61755(14)	0,19299(16)	0,59065(5)	0,0206(3)
C(2)	0,65986(15)	0,30056(19)	0,64325(6)	0,0265(3)
H(21)	0,765(2)	0,300(2)	0,6452(7)	0,035(4)
H(22)	0,6329(19)	0,422(3)	0,6375(7)	0,040(5)
C(3)	0,59748(15)	0,22765(18)	0,69820(6)	0,0258(3)
H(31)	0,4951(19)	0,237(2)	0,6970(7)	0,035(4)
H(32)	0,6184(17)	0,099(2)	0,7017(7)	0,031(4)
C(4)	0,65314(16)	0,3248(2)	0,75081(6)	0,0302(3)
H(41)	0,755(2)	0,313(2)	0,7504(7)	0,036(4)
H(42)	0,6283(19)	0,454(2)	0,7478(7)	0,039(4)
C(5)	0,5976(2)	0,2461(2)	0,80619(6)	0,0390(4)
H(51)	0,493(2)	0,250(2)	0,8071(8)	0,048(5)
H(52)	0,6243(19)	0,121(3)	0,8097(8)	0,047(5)
H(53)	0,631(2)	0,310(3)	0,8391(9)	0,053(5)

**Tabelle 60:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(1)	0,0231(5)	0,0306(5)	0,0264(5)	-0,0019(4)	0,0036(4)	-0,0043(4)
O(2)	0,0203(5)	0,0275(5)	0,0264(5)	-0,0016(4)	-0,0011(4)	-0,0026(4)
N(1)	0,0220(6)	0,0225(6)	0,0244(6)	-0,0004(5)	0,0017(5)	0,0004(4)
N(2)	0,0238(6)	0,0256(6)	0,0306(6)	-0,0004(5)	0,0006(5)	-0,0028(5)
C(1)	0,0226(6)	0,0170(5)	0,0223(6)	-0,0002(5)	-0,0008(5)	0,0031(5)
C(2)	0,0260(7)	0,0280(7)	0,0255(7)	-0,0055(5)	-0,0002(6)	-0,0026(5)
C(3)	0,0275(8)	0,0255(7)	0,0243(7)	-0,0013(5)	-0,0004(6)	-0,0004(5)
C(4)	0,0323(8)	0,0328(7)	0,0256(7)	-0,0002(6)	-0,0002(6)	-0,0037(6)
C(5)	0,0491(11)	0,0442(10)	0,0236(7)	0,0007(8)	0,0008(7)	-0,0024(7)

**Tabelle 61:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
O(1)–C(1)	1,2566(16)	O(1)–C(1)–O(2)	123,18(12)
O(2)–C(1)	1,2742(16)	O(1)–C(1)–C(2)	119,11(12)

---

C(1)–C(2)	1,5273(18)	O(2)–C(1)–C(2)	117,72(11)
C(2)–C(3)	1,5259(19)	C(1)–C(2)–C(3)	113,94(11)
C(3)–C(4)	1,5291(19)	C(2)–C(3)–C(4)	112,97(12)
C(4)–C(5)	1,5258(21)	C(3)–C(4)–C(5)	113,45(13)

---

**Tabelle 62:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(1A) $\cdots$ O(1)	0,937(19)	1,843(19)	2,7749(16)	172,3(14)
N(1)–H(1B) $\cdots$ O(2)#1	0,91(2)	2,03(2)	2,9404(17)	178,3(15)
N(1)–H(1B) $\cdots$ O(1)#1	0,91(2)	2,591(19)	3,1850(16)	123,3(14)
N(1)–H(1C) $\cdots$ N(2)#2	0,93(2)	1,96(2)	2,8899(17)	176,1(15)
N(1)–H(1D) $\cdots$ O(2)#3	0,922(19)	2,016(19)	2,9266(15)	169,0(15)
N(1)–H(1D) $\cdots$ O(1)#3	0,922(19)	2,712(17)	3,2243(16)	116,0(12)
N(2)–H(2A) $\cdots$ O(1)	0,905(19)	2,272(19)	3,1713(17)	172,5(16)
N(2)–H(2B) $\cdots$ O(2)#4	0,929(19)	2,312(19)	3,1789(16)	155,2(14)
N(2)–H(2C) $\cdots$ O(2)#5	0,91(2)	2,33(2)	3,1413(16)	147,6(14)

---

**Tabelle 63:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

## Ammoniumhexanoat-Ammoniakat (1/1)

Symmetrieoperatoren: #1 -x+1, y+1/2, -z+1/2; #2 x, -y+3/2, z+1/2; #3 -x, y+1/2, -z+1/2; #4 x-1, -y+3/2, z+1/2; #5 -x, -y+1, -z+1;

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	0,40088(6)	0,71322(8)	0,14567(12)	0,0306(2)
O(2)	0,34766(6)	0,49466(8)	0,14906(12)	0,0292(2)
N(1)	0,43250(8)	0,97753(10)	0,28322(16)	0,0271(2)
H(1A)	0,4147(12)	0,8869(17)	0,242(2)	0,039(4)
H(1B)	0,5027(14)	0,9814(16)	0,304(2)	0,040(4)
H(1C)	0,4155(13)	1,0459(17)	0,198(2)	0,042(4)
H(1D)	0,4012(12)	0,9927(14)	0,390(2)	0,035(4)
N(2)	-0,38859(9)	0,68638(11)	0,49080(16)	0,0307(3)
H(2A)	-0,4484(13)	0,7239(16)	0,530(2)	0,041(4)
H(2B)	-0,3595(13)	0,6480(17)	0,594(3)	0,047(5)
H(2C)	-0,3494(13)	0,7578(19)	0,455(3)	0,051(5)
C(1)	0,33682(9)	0,62225(11)	0,18746(16)	0,0249(3)
C(2)	0,24122(9)	0,66482(13)	0,29008(19)	0,0303(3)
H(21)	0,2381(12)	0,7674(18)	0,289(2)	0,044(4)
H(22)	0,2507(13)	0,6370(16)	0,416(3)	0,047(4)
C(3)	0,14352(9)	0,60026(12)	0,21173(19)	0,0287(3)
H(31)	0,1375(11)	0,6223(14)	0,078(2)	0,033(4)
H(32)	0,1490(11)	0,5001(16)	0,218(2)	0,037(4)
C(4)	0,04687(10)	0,64780(13)	0,3076(2)	0,0306(3)
H(41)	0,0429(11)	0,7515(17)	0,302(2)	0,037(4)
H(42)	0,0512(12)	0,6235(16)	0,438(3)	0,041(4)
C(5)	-0,05028(10)	0,58976(14)	0,2203(2)	0,0359(3)
H(51)	-0,0464(13)	0,4883(19)	0,218(2)	0,048(4)
H(52)	-0,0526(13)	0,6174(17)	0,090(3)	0,050(5)
C(6)	-0,14796(11)	0,63620(16)	0,3128(3)	0,0439(4)
H(61)	-0,1496(15)	0,605(2)	0,443(3)	0,064(5)
H(62)	-0,1540(13)	0,738(2)	0,310(3)	0,057(5)
H(63)	-0,2095(15)	0,5968(19)	0,253(3)	0,059(5)

**Tabelle 64:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(1)	0,0301(5)	0,0259(4)	0,0360(5)	-0,0029(3)	0,0040(4)	-0,0016(3)
O(2)	0,0299(4)	0,0232(4)	0,0344(5)	0,0007(3)	0,0038(4)	-0,0015(3)
N(1)	0,0277(5)	0,0256(5)	0,0281(6)	-0,0015(4)	0,0022(5)	-0,0002(4)
N(2)	0,0328(6)	0,0282(5)	0,0313(7)	0,0006(4)	0,0045(5)	-0,0002(4)
C(1)	0,0253(6)	0,0263(5)	0,0231(6)	0,0010(4)	-0,0027(5)	-0,0010(4)
C(2)	0,0278(6)	0,0302(6)	0,0329(8)	-0,0004(5)	0,0028(5)	-0,0070(5)
C(3)	0,0281(6)	0,0276(6)	0,0305(7)	-0,0006(4)	0,0018(5)	-0,0027(5)
C(4)	0,0286(6)	0,0281(6)	0,0350(8)	0,0004(4)	0,0038(5)	-0,0026(5)
C(5)	0,0287(7)	0,0346(7)	0,0444(9)	-0,0013(5)	0,0032(6)	-0,0037(5)
C(6)	0,0291(7)	0,0432(8)	0,0596(11)	-0,0002(5)	0,0055(7)	-0,0007(7)

**Tabelle 65:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
O(1)–C(1)	1,2565(14)	O(1)–C(1)–O(2)	123,20(10)
O(2)–C(1)	1,2734(14)	O(1)–C(1)–C(2)	119,14(10)
C(1)–C(2)	1,5257(16)	O(2)–C(1)–C(2)	117,67(10)
C(2)–C(3)	1,5275(18)	C(1)–C(2)–C(3)	113,34(10)
C(3)–C(4)	1,5270(17)	C(2)–C(3)–C(4)	113,70(10)
C(4)–C(5)	1,5221(20)	C(3)–C(4)–C(5)	113,06(11)
C(5)–C(6)	1,5237(19)	C(4)–C(5)–C(6)	114,15(12)

**Tabelle 66:** Bindungslängen und Bindungswinkel in  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(1A) $\cdots$ O(1)	0,953(17)	1,829(17)	2,7741(14)	170,7(14)
N(1)–H(1B) $\cdots$ O(2)#1	0,931(18)	1,990(18)	2,9204(15)	178,4(14)
N(1)–H(1B) $\cdots$ O(1)#1	0,931(18)	2,597(16)	3,1929(14)	122,3(12)
N(1)–H(1D) $\cdots$ O(2)#2	0,896(17)	2,031(18)	2,9186(16)	170,6(14)
N(1)–H(1D) $\cdots$ O(1)#2	0,896(17)	2,729(15)	3,2548(14)	118,6(11)
N(1)–H(1C) $\cdots$ N(2)#3	0,931(18)	1,964(18)	2,8926(16)	175,8(15)
N(2)–H(2A) $\cdots$ O(1)#4	0,913(18)	2,244(18)	3,1503(15)	171,8(14)
N(2)–H(2C) $\cdots$ O(2)#3	0,900(19)	2,414(19)	3,1981(15)	145,7(14)
N(2)–H(2B) $\cdots$ O(2)#5	0,92(2)	2,33(2)	3,1949(16)	157,2(14)

**Tabelle 67:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$

## Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3)

Symmetrieoperatoren: #1  $x-1/2, y, -z+1/2$ ; #2  $-x, y+1/2, -z+1/2$ ; #3  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; #4  $-x-1/2, y-1/2, z$ ; #5  $x, y-1, z$ ; #6  $-x-1/2, y+1/2, z$ ; #7  $x-1/2, y+1, -z+1/2$ ;

Atom	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
O(1)	0,03109(14)	0,73843(10)	0,17282(5)	0,0325(3)
O(2)	-0,10735(14)	0,58763(10)	0,13922(5)	0,0364(3)
C(1)	0,00844(18)	0,65916(13)	0,13676(7)	0,0268(3)
C(2)	0,13110(18)	0,65280(14)	0,08690(6)	0,0259(3)
C(3)	0,13710(19)	0,55541(14)	0,05335(7)	0,0284(4)
H(3)	0,060(2)	0,4950(16)	0,0623(8)	0,031(5)
C(4)	0,2488(2)	0,54759(15)	0,00752(7)	0,0320(4)
H(4)	0,251(2)	0,4784(17)	-0,0163(8)	0,037(5)
C(5)	0,3544(2)	0,63804(15)	-0,00539(7)	0,0322(4)
H(5)	0,430(2)	0,6334(16)	-0,0375(9)	0,036(5)
C(6)	0,3487(2)	0,73547(15)	0,02744(7)	0,0316(4)
H(6)	0,426(3)	0,8003(17)	0,0172(8)	0,041(5)
C(7)	0,23856(19)	0,74255(14)	0,07366(7)	0,0287(4)
H(7)	0,234(2)	0,8115(17)	0,0968(8)	0,035(5)
N(1)	-0,13947(19)	0,80491(13)	0,27581(7)	0,0312(3)
H(1A)	-0,106(3)	0,7701(18)	0,242(1)	0,045(6)
H(1B)	-0,173(3)	0,885(2)	0,2662(9)	0,047(6)
H(1C)	-0,231(3)	0,7672(19)	0,2906(9)	0,050(6)
H(1D)	-0,054(3)	0,806(2)	0,3051(11)	0,063(7)
N(2)	0,1328(2)	0,82139(14)	0,35768(7)	0,0363(4)
H(2A)	0,138(2)	0,900(2)	0,3643(9)	0,043(5)
H(2B)	0,109(3)	0,790(2)	0,3912(11)	0,051(6)
H(2C)	0,234(4)	0,798(2)	0,3478(12)	0,078(8)
N(3)	-0,0019(2)	0,02383(16)	0,14195(8)	0,0402(4)
H(3A)	-0,111(3)	0,051(2)	0,1390(9)	0,056(6)
H(3B)	-0,006(3)	-0,054(2)	0,1439(10)	0,051(6)
H(3C)	0,041(4)	0,044(2)	0,1088(13)	0,079(9)
N(4)	-0,2422(2)	1,02869(13)	0,25736(7)	0,0345(4)
H(4A)	-0,284(3)	1,0470(19)	0,2236(11)	0,053(6)
H(4B)	-0,156(3)	1,077(2)	0,2621(10)	0,052(6)
H(4C)	-0,320(3)	1,045(2)	0,2882(11)	0,057(6)

**Tabelle 68:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(1)	0,0308(6)	0,0344(6)	0,0322(6)	-0,0009(5)	0,0027(5)	-0,0062(5)
O(2)	0,0326(6)	0,0369(7)	0,0398(7)	-0,0064(5)	0,0069(5)	-0,0027(6)
C(1)	0,0255(7)	0,0254(8)	0,0296(8)	0,0029(6)	-0,0020(6)	0,0008(7)
C(2)	0,0238(7)	0,0277(8)	0,0263(8)	0,0024(6)	-0,0029(6)	0,0018(6)
C(3)	0,0273(8)	0,0265(8)	0,0312(9)	-0,0005(6)	-0,0018(7)	0,0007(7)
C(4)	0,0320(8)	0,0312(9)	0,0327(9)	0,0022(7)	0,0005(7)	-0,0043(8)
C(5)	0,0312(8)	0,0369(9)	0,0285(9)	0,0011(7)	0,0029(7)	-0,0011(8)
C(6)	0,0313(8)	0,0303(8)	0,0333(9)	-0,0026(7)	0,0013(7)	0,0018(7)
C(7)	0,0311(8)	0,0255(8)	0,0296(8)	0,0001(7)	-0,0023(7)	-0,0004(7)

N(1)	0,0309(7)	0,0299(8)	0,0327(8)	-0,0008(6)	0,0010(7)	-0,0013(7)
N(2)	0,0345(8)	0,0370(9)	0,0372(9)	0,0024(7)	0,0013(7)	0,0001(7)
N(3)	0,0339(8)	0,0494(11)	0,0371(9)	-0,0029(7)	0,0025(7)	0,0030(8)
N(4)	0,0387(8)	0,0311(9)	0,0337(9)	0,0005(7)	-0,0007(7)	0,0003(7)

**Tabelle 69:** Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3)

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
O(1)–C(1)	1,2786(20)	O(1)–C(1)–O(2)	124,86(15)
O(2)–C(1)	1,2501(19)	O(1)–C(1)–C(2)	117,18(13)
C(1)–C(2)	1,5229(21)	O(2)–C(1)–C(2)	117,96(14)
C(2)–C(3)	1,3997(24)	C(2)–C(3)–C(4)	120,71(15)
C(3)–C(4)	1,3958(24)	C(3)–C(4)–C(5)	119,74(16)
C(4)–C(5)	1,3934(25)	C(4)–C(5)–C(6)	120,03(15)
C(5)–C(6)	1,3905(25)	C(5)–C(6)–C(7)	120,14(16)
C(6)–C(7)	1,3947(24)	C(6)–C(7)–C(2)	120,48(16)
C(7)–C(2)	1,3977(23)		

**Tabelle 70:** Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3)

Atome	$d(\text{D}–\text{H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D}–\text{H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(1A) $\cdots$ O(1)	0,93(2)	1,99(2)	2,880(2)	159,1(18)
N(1)–H(1B) $\cdots$ N(4)	1,01(2)	1,80(2)	2,811(2)	173,3(18)
N(1)–H(1C) $\cdots$ O(1)#1	0,92(2)	2,10(2)	2,978(2)	160(2)
N(1)–H(1D) $\cdots$ N(2)	0,96(3)	1,94(3)	2,894(2)	173(2)
N(2)–H(2A) $\cdots$ O(2)#2	0,94(2)	2,25(2)	3,167(2)	165,5(17)
N(2)–H(2C) $\cdots$ O(1)#3	0,88(3)	2,50(3)	3,378(2)	175(2)
N(3)–H(3A) $\cdots$ O(2)#4	0,92(3)	2,27(3)	3,183(2)	170(2)
N(3)–H(3B) $\cdots$ O(1)#5	0,93(3)	2,57(3)	3,474(2)	165,0(19)
N(4)–H(4A) $\cdots$ O(2)#6	0,89(3)	2,21(3)	3,100(2)	178(2)
N(4)–H(4B) $\cdots$ O(1)#2	0,90(3)	2,64(2)	3,417(2)	145,0(19)
N(4)–H(4C) $\cdots$ N(3)#7	0,97(3)	2,20(3)	3,134(2)	162(2)

**Tabelle 71:** Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3)



## Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

Symmetrieprojektoren: #1  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; #2  $-x-1/2, -y+1/2, -z$ ; #3  $-x, -y, -z$ ; #4  $-x, -y+1, -z$ ; #5  $x, y+1, z$ ; #6  $-x, y, -z+1/2$ ;

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
O(1)	0,14821(6)	0,29786(9)	0,20246(8)	0,0225(3)
O(2)	-0,02688(6)	0,21738(10)	0,10666(8)	0,0237(3)
N(1)	-0,18070(8)	-0,00227(13)	-0,0927(1)	0,0210(3)
H(1A)	-0,2318(13)	0,065(2)	-0,1618(16)	0,034(4)
H(1B)	-0,1188(13)	0,0627(19)	-0,0408(15)	0,030(4)
H(1C)	-0,2119(13)	-0,025(2)	-0,0460(15)	0,035(4)
H(1D)	-0,1641(12)	-0,103(2)	-0,1191(14)	0,030(4)
N(2)	-0,22966(9)	0,47678(15)	-0,0548(1)	0,0254(3)
H(2A)	-0,1715(14)	0,403(2)	-0,0046(16)	0,038(4)
H(2B)	-0,2787(14)	0,413(2)	-0,1241(18)	0,043(4)
H(2C)	-0,2038(15)	0,564(3)	-0,0817(17)	0,048(5)
C(1)	0,05133(9)	0,31871(14)	0,17356(10)	0,0180(3)
C(2)	0,02747(8)	0,48453(13)	0,21861(10)	0,0172(3)
C(3)	0,05344(9)	0,64185(14)	0,18748(10)	0,0205(3)
H(3)	0,0890(11)	0,6438(18)	0,1427(14)	0,026(3)
C(4)	0,02643(9)	0,79797(14)	0,21808(11)	0,0223(3)
H(4)	0,0427(11)	0,9033(19)	0,1949(13)	0,026(3)

**Tabelle 72:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
O(1)	0,0219(5)	0,0210(4)	0,0267(4)	0,0012(3)	0,0150(4)	-0,0032(3)
O(2)	0,0246(4)	0,0197(4)	0,0249(4)	-0,0030(3)	0,0128(4)	-0,0052(3)
N(1)	0,0214(5)	0,0202(5)	0,0220(5)	-0,0001(4)	0,0126(4)	-0,0024(4)
N(2)	0,0250(6)	0,0280(5)	0,0243(5)	-0,0005(4)	0,0145(5)	-0,0006(4)
C(1)	0,0216(6)	0,0170(5)	0,0158(5)	0,0009(4)	0,0107(4)	0,0023(4)
C(2)	0,0155(5)	0,0176(5)	0,0156(5)	0,0002(4)	0,0069(4)	-0,0008(4)
C(3)	0,0211(5)	0,0210(6)	0,0218(5)	-0,0011(4)	0,0134(5)	0,0008(4)
C(4)	0,0241(6)	0,0162(6)	0,0257(6)	-0,0018(4)	0,0135(5)	0,0019(4)

**Tabelle 73:** Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
O(1)–C(1)	1,2720(14)	O(1)–C(1)–O(2)	125,33(10)
O(2)–C(1)	1,2495(14)	O(1)–C(1)–C(2)	117,29(9)
C(1)–C(2)	1,5194(14)	O(2)–C(1)–C(2)	117,31(9)
C(2)–C(3)	1,3953(15)	C(1)–C(2)–C(3)	118,51(9)
C(3)–C(4)	1,3909(16)	C(2)–C(3)–C(4)	121,07(10)
C(4)–C(4)#6	1,3924(24)	C(3)–C(4)–C(4)#6	119,69(6)
C(2)–C(2)#6	1,4077(21)	C(3)–C(2)–C(2)#6	119,23(6)

**Tabelle 74:** Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

---

Atome	$d(\text{D-H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D-H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(1A) $\cdots$ O(1)#1	0,924(17)	1,939(17)	2,8573(16)	171,9(14)
N(1)–H(1B) $\cdots$ O(2)	0,917(16)	1,964(16)	2,8091(16)	152,3(13)
N(1)–H(1C) $\cdots$ N(2)#2	0,939(17)	1,918(17)	2,8111(15)	158,0(14)
N(1)–H(1D) $\cdots$ O(1)#3	0,929(16)	1,921(16)	2,8415(13)	170,4(13)
N(2)–H(2A) $\cdots$ O(2)	0,921(18)	2,285(18)	3,2045(16)	175,7(14)
N(2)–H(2B) $\cdots$ O(1)#1	0,902(19)	2,427(19)	3,2886(16)	160,0(14)
N(2)–H(2C) $\cdots$ O(1)#4	0,93(2)	2,34(2)	3,2188(14)	158,6(15)
C(4)–H(4) $\cdots$ O(2)#5	0,940(15)	2,628(15)	3,4439(15)	145,5(11)

---

**Tabelle 75:** Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)

## Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6)

Symmetrieeoperatoren: #1  $x, -y+1, z+1/2$ ; #2  $-x+1, -y+1, -z$ ; #3  $-x+1/2, y-1/2, z$ ; #4  $x-1/2, -y+3/2, -z$ ; #5  $-x+1, y, -z+1/2$ ; #6  $-x+1, -y+2, -z$ ; #7  $x+1/2, -y+3/2, -z$ ; #8  $-x+1, y, -z-1/2$ ;

Atom	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
O(1)	0,33289(6)	0,71020(9)	0,01057(16)	0,0269(3)
O(2)	0,40465(6)	0,84912(9)	0,00142(17)	0,0280(3)
C(1)	0,44738(9)	0,70042(12)	-0,1487(2)	0,0212(4)
C(2)	0,50000	0,5408(2)	-0,25000	0,0259(6)
H(2)	0,50000	0,471(2)	-0,25000	0,027(7)
C(3)	0,50000	0,75237(19)	-0,25000	0,0204(5)
H(3)	0,50000	0,825(2)	-0,25000	0,022(7)
C(4)	0,44712(10)	0,59372(13)	-0,1516(2)	0,0239(4)
H(4)	0,4117(10)	0,5607(13)	-0,085(2)	0,024(5)
C(5)	0,39109(9)	0,75852(13)	-0,0372(2)	0,0216(4)
N(1)	0,26030(9)	0,36250(13)	0,1835(2)	0,0273(3)
H(1A)	0,2798(12)	0,3405(17)	0,297(3)	0,048(6)
H(1B)	0,3027(11)	0,3498(16)	0,091(3)	0,044(6)
H(1C)	0,2207(13)	0,3181(16)	0,140(3)	0,054(7)
H(1D)	0,2434(11)	0,4339(17)	0,191(3)	0,048(6)
N(2)	0,57868(10)	0,91894(13)	0,0955(2)	0,0313(4)
H(2A)	0,5828(11)	0,9065(15)	0,216(3)	0,042(6)
H(2B)	0,5320(12)	0,8987(15)	0,062(3)	0,040(6)
H(2C)	0,5797(11)	0,9891(19)	0,077(3)	0,045(6)
N(3)	0,71164(9)	0,92961(13)	-0,1896(2)	0,0310(4)
H(3A)	0,7469(13)	0,8849(16)	-0,156(3)	0,043(6)
H(3B)	0,6922(11)	0,9073(16)	-0,301(3)	0,046(6)
H(3C)	0,6692(13)	0,9199(16)	-0,103(3)	0,051(6)
N(4)	0,62393(9)	0,67814(14)	0,0779(2)	0,0313(4)
H(4A)	0,5794(12)	0,6481(17)	0,040(3)	0,046(6)
H(4B)	0,6151(12)	0,7466(19)	0,070(3)	0,047(6)
H(4C)	0,6303(11)	0,6673(16)	0,195(3)	0,044(6)

**Tabelle 76:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(1)	0,0219(6)	0,0311(6)	0,0279(6)	-0,0026(5)	0,0031(6)	-0,0014(6)
O(2)	0,0291(6)	0,0247(6)	0,0304(6)	-0,0005(5)	0,0035(6)	-0,0047(6)
C(1)	0,0198(8)	0,0249(8)	0,0191(8)	-0,0007(7)	-0,0049(7)	0,0001(7)
C(2)	0,0291(14)	0,0194(12)	0,0293(14)	0,00000	-0,0010(12)	0,00000
C(3)	0,0210(12)	0,0195(12)	0,0206(11)	0,00000	-0,004(1)	0,00000
C(4)	0,0227(9)	0,0258(9)	0,0233(9)	-0,0035(7)	0,0004(8)	0,0030(8)
C(5)	0,0210(8)	0,0260(9)	0,0178(8)	0,0008(7)	-0,0030(7)	0,0018(7)
N(1)	0,0260(8)	0,0287(8)	0,0271(8)	-0,0009(7)	-0,0040(7)	-0,0008(8)
N(2)	0,0304(9)	0,0318(9)	0,0316(9)	-0,0009(7)	0,0010(8)	0,0018(8)
N(3)	0,0286(9)	0,0301(8)	0,0344(10)	0,0021(7)	-0,0010(8)	0,0000(8)
N(4)	0,0317(9)	0,0346(10)	0,0275(9)	0,0013(7)	-0,0044(7)	-0,0009(8)

**Tabelle 77:** Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6)

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
O(1)–C(5)	1,2777(20)	O(1)–C(5)–O(2)	124,72(16)
O(2)–C(5)	1,2492(20)	O(1)–C(5)–C(1)	116,92(14)
C(5)–C(1)	1,5200(23)	O(2)–C(5)–C(1)	118,36(15)
C(1)–C(3)	1,3937(20)	C(5)–C(1)–C(3)	120,53(16)
C(1)–C(4)	1,4020(22)	C(5)–C(1)–C(4)	120,56(16)
C(4)–C(2)	1,3912(23)	C(1)–C(3)–C(1)#8	121,35(23)
		C(1)–C(4)–C(2)	120,34(19)
		C(4)–C(2)–C(4)#8	120,09(26)

**Tabelle 78:** Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6)

Atome	$d(\text{D-H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D-H} \cdots \text{A}$ in °
N(1)–H(1A) $\cdots$ O(1)#1	0,97(2)	1,98(3)	2,937(2)	171,6(19)
N(1)–H(1B) $\cdots$ N(4)#2	1,05(2)	1,87(2)	2,911(2)	177,3(18)
N(1)–H(1C) $\cdots$ O(1)#3	0,98(2)	1,97(2)	2,916(2)	162,0(19)
N(1)–H(1C) $\cdots$ O(2)#3	0,98(2)	2,52(2)	3,277(2)	134,1(16)
N(1)–H(1D) $\cdots$ N(3)#4	0,99(2)	1,88(2)	2,869(2)	176,1(19)
N(2)–H(2A) $\cdots$ O(2)#5	0,92(2)	2,26(2)	3,170(2)	170,6(18)
N(2)–H(2B) $\cdots$ O(2)	0,92(2)	2,43(2)	3,345(2)	174,9(18)
N(2)–H(2C) $\cdots$ O(2)#6	0,93(2)	2,22(3)	3,147(2)	170,8(18)
N(3)–H(3A) $\cdots$ O(1)#7	0,90(2)	2,27(2)	3,155(2)	166,8(18)
N(3)–H(3B) $\cdots$ O(2)#8	0,95(2)	2,43(2)	3,312(2)	154,9(17)
N(3)–H(3C) $\cdots$ N(2)	1,01(2)	2,21(2)	3,213(2)	172,7(17)
N(4)–H(4B) $\cdots$ N(2)	0,91(2)	2,37(2)	3,270(3)	169,9(19)
N(4)–H(4C) $\cdots$ O(1)#5	0,90(2)	2,37(2)	3,207(2)	155,3(19)

**Tabelle 79:** Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6)

## Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

Symmetrieeoperatoren: #1 -x+1, -y, -z; #2 x+1, y, z; #3 x+1, -y+1/2, z+1/2; #4 -x+2, -y+1, -z; #5 x, y+1, z; #6 -x+1, -y+1, -z; #7 -x+1, y+1/2, -z+1/2;

Atom	x	y	z	$U(eq)$
O(1)	0,35167(14)	0,20164(7)	0,00094(11)	0,0327(3)
O(2)	0,08859(14)	0,30478(7)	0,03711(11)	0,0307(3)
C(1)	0,2662(2)	0,29401(10)	0,01620(14)	0,0266(3)
C(2)	0,3877(2)	0,40096(10)	0,00707(14)	0,0255(3)
N(3)	0,6497(2)	0,04500(11)	-0,13872(16)	0,0350(3)
H(3A)	0,568(3)	0,0427(14)	-0,228(2)	0,050(5)
H(3B)	0,585(3)	0,0929(16)	-0,088(2)	0,055(5)
H(3C)	0,643(3)	-0,0234(19)	-0,100(2)	0,061(6)
C(3)	0,3033(2)	0,50686(10)	0,02118(14)	0,0265(3)
H(3)	0,171(2)	0,5126(11)	0,0360(16)	0,024(3)
C(4)	0,5856(2)	0,39548(10)	-0,01495(14)	0,0267(3)
H(4)	0,651(2)	0,3233(12)	-0,0236(15)	0,026(3)
N(1)	0,8397(2)	0,15350(9)	0,20324(16)	0,0342(3)
H(1A)	0,918(3)	0,1927(14)	0,145(2)	0,045(5)
H(1B)	0,709(4)	0,1728(18)	0,177(2)	0,067(6)
H(1C)	0,886(3)	0,1757(15)	0,293(2)	0,045(5)
N(2)	0,9479(2)	0,9218(1)	0,19420(15)	0,0312(3)
H(2A)	1,077(3)	0,9219(14)	0,172(2)	0,046(5)
H(2B)	0,896(3)	0,9934(18)	0,194(2)	0,057(5)
H(2C)	0,855(3)	0,8823(16)	0,120(2)	0,050(5)
H(2D)	0,951(3)	0,8894(14)	0,280(2)	0,046(5)

**Tabelle 80:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(1)	0,0312(5)	0,0208(5)	0,0468(6)	-0,0002(4)	0,0093(5)	-0,0020(4)
O(2)	0,0268(5)	0,0261(5)	0,0402(6)	-0,0029(4)	0,0091(4)	-0,0012(4)
C(1)	0,0266(7)	0,0248(6)	0,0271(7)	-0,0017(5)	0,0029(6)	-0,0009(5)
C(2)	0,0264(7)	0,0225(6)	0,0265(7)	-0,0017(5)	0,0034(6)	-0,0006(5)
N(3)	0,0340(7)	0,0356(7)	0,0347(7)	-0,0015(6)	0,0060(6)	0,0012(6)
C(3)	0,0223(7)	0,0259(6)	0,0310(7)	0,0009(5)	0,0050(6)	0,0008(5)
C(4)	0,0282(7)	0,0209(6)	0,0304(7)	0,0029(5)	0,0051(6)	0,0003(5)
N(1)	0,0386(8)	0,0270(6)	0,0372(7)	-0,0024(5)	0,0086(6)	0,0015(5)
N(2)	0,0329(7)	0,0238(6)	0,0368(7)	-0,0009(5)	0,0070(6)	-0,0004(5)

**Tabelle 81:** Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

Atome	Abstand in Å	Atome	Winkel in °
O(1)–C(1)	1,2674(15)	O(1)–C(1)–O(2)	125,27(11)
O(2)–C(1)	1,2646(16)	O(1)–C(1)–C(2)	117,14(11)
C(1)–C(2)	1,5309(17)	O(2)–C(1)–C(2)	117,59(11)
C(2)–C(3)	1,4052(17)	C(1)–C(2)–C(3)	120,76(11)
C(2)–C(4)	1,3988(19)	C(1)–C(2)–C(4)	120,75(11)

---

C(3)–C(4)#6	1,3948(18)	C(2)–C(3)–C(4)#6	121,00(12)
		C(2)–C(4)–C(3)#6	120,51(11)

---

**Tabelle 82:** Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

Atome	$d(\text{D-H})$ in Å	$d(\text{H} \cdots \text{A})$ in Å	$d(\text{D} \cdots \text{A})$ in Å	$\angle \text{D-H} \cdots \text{A}$ in °
N(3)–H(3B) $\cdots$ O(1)	0,91(2)	2,34(2)	3,2317(17)	166,4(18)
N(3)–H(3C) $\cdots$ O(1)#1	0,90(2)	2,32(2)	3,2231(17)	176,2(17)
N(1)–H(1A) $\cdots$ O(2)#2	0,962(19)	2,162(19)	3,1148(17)	170,4(14)
N(1)–H(1B) $\cdots$ O(1)	0,90(2)	2,65(2)	3,498(2)	157,5(19)
N(1)–H(1C) $\cdots$ O(2)#3	0,89(2)	2,44(2)	3,298(2)	163,3(16)
N(2)–H(2A) $\cdots$ N(3)#4	0,94(2)	1,98(2)	2,9058(19)	168,0(15)
N(2)–H(2B) $\cdots$ N(1)#5	0,92(2)	1,96(2)	2,8674(18)	169,4(18)
N(2)–H(2C) $\cdots$ O(1)#6	0,96(2)	1,90(2)	2,8503(18)	170,1(16)
N(2)–H(2D) $\cdots$ O(2)#7	0,90(2)	2,08(2)	2,9638(17)	170,7(17)

---

**Tabelle 83:** Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4)

---

## B Verzeichnisse

### Abbildungsverzeichnis

1	evakuierbare Schutzgasanlage . . . . .	13
2	Schlenkrohre: Seitenansicht und Frontansicht . . . . .	14
3	Ammoniakanlage . . . . .	15
4	Hydrierapparatur . . . . .	18
5	Vergleich Pulveraufnahme von RbH (oben) mit Filmaufnahme der Erstdarstellung (unten) . . . . .	22
6	Koordinationssphäre des Rubidium-Kations Rb(1). . . . .	27
7	Die Wasserstoffbrückenbindungen des Amid-Anions und des Am- moniakmoleküls. . . . .	28
8	Dreidimensionales Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen, Blick entlang (100) und (111). . . . .	28
9	Koordinationssphäre des Natrium-Kations und des Azidions. . . . .	33
10	Elementarzelle von $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , Blick entlang <i>b</i> -Achse, Na-Ionen sind als gelbe Polyeder dargestellt. . . . .	34
11	Asymmetrische Einheit von $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	37
12	Unendliche Kette von $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ , verbunden durch Was- serstoffbrückenbindungen. . . . .	37
13	Kronenether-Komplexe einer Ebene, oben Blick parallel zur Ebene entlang <i>c</i> , unten Ebene um ca. 90° zum Betrachter hin gedreht. . . . .	38
14	Kronenether-Komplexe aus zwei benachbarten Ebenen, oben Blick parallel zur Ebene entlang <i>c</i> , unten Ebene um ca. 90° zum Betrachter hin gedreht. . . . .	39
15	Kronenether-Komplexe aus drei benachbarten Ebenen, oben Blick parallel zur Ebene entlang <i>c</i> , unten Ebene um ca. 90° zum Betrachter hin gedreht. . . . .	40
16	Koordinationssphäre des Rb-Kations in $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	43
17	Rb-Komplex-Paar verbunden über Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	44
18	Unendlicher Strang von Rb-Komplex-Paaren, verbunden über Was- serstoffbrückenbindungen in $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	45
19	Kristallstruktur von $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , Projektion entlang der <i>b</i> -Achse. . . . .	45
20	Koordinationssphäre des Kupfer-Kations und des Azidions in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	48
21	Projektion der Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ entlang <i>a</i> , links ohne, rechts mit H-Brücken. . . . .	50
22	Koordinationssphäre des Nickel-Kations und des Azidions in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	52
23	Dreidimensionale Anordnung der $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplekkationen und komplette Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	53
24	Koordinationssphäre des Cobalt-Kations und des Azidions in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	56
25	Dreidimensionale Anordnung der $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplekkationen und komplette Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	57

26	Koordinationssphäre des Cadmium-Kations und des Azidions in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	60
27	Packung der Cd-Komplekationen in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	61
28	Komplette Kristallstruktur von $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	61
29	Winkel-Abstand-Statistik verschiedener H-Brücken in Übergangsmetallaziden . . . . .	62
30	Koordinationssphäre des Kupfer-Kations und des Dicyanamidions mit dem freien Ammoniakmolekül. . . . .	66
31	Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , Blick entlang <i>a</i> . . . . .	67
32	Koordinationssphäre des Cadmium-Kations und des Dicyanamidions mit dem freien Ammoniakmolekül. . . . .	69
33	Elementarzelle von $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , Blick entlang <i>b</i> . . . . .	70
34	Winkel-Abstand-Statistik verschiedener H-Brücken in Übergangsmetalldicyanamiden . . . . .	71
35	Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Carboxylatgruppe in $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	75
36	Ammonium-Ammoniak-Einheiten mit ihren Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	76
37	Anionenteilstruktur von $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	77
38	Gesamte Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	77
39	Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylatgruppe und der Ammonium-Ammoniak-Einheit in $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	79
40	Zweidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang <i>b</i> -Achse und entlang <i>c</i> -Achse . . . . .	80
41	Drei Schichten von zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerken, verbunden durch Dispersionswechselwirkung in $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang <i>b</i> -Achse . . . . .	81
42	Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylatgruppe und der Ammonium-Ammoniak-Einheit in $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	83
43	Zweidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang <i>c</i> -Achse und entlang <i>a</i> -Achse . . . . .	83
44	Drei Schichten von zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerken verbunden durch Dispersionswechselwirkung in $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ , Blick entlang <i>c</i> -Achse . . . . .	84
45	Symmetriebeziehung zwischen <i>P2<sub>1</sub>/c</i> und <i>Pbca</i> . . . . .	85
46	Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylatgruppe und der Ammonium-Ammoniak-Einheit in Ammoniumbezoat-Ammoniakat (1/3) . . . . .	88
47	Projektion der Elementarzelle von Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3) entlang der <i>a</i> -Achse. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt schwarz, N–H ··· π-Wechselwirkungen grün eingezeichnet. . . . .	89
48	Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Ammonium-Ammoniak-Einheit in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) . . . . .	91
49	Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Carboxylatgruppe in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) ohne und mit aromatischem H-Brücken-Donor. Farbsymbolik der H-Brücken: N–H ··· N, N–H ··· O, C–H ··· O . . . . .	92



50	Bänder der Phthalatanionen in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2). Blick senkrecht zur <i>ab</i> -Ebene (oben links), entlang der <i>a</i> -Achse (oben rechts) und entlang der <i>b</i> -Achse (unten). . . . .	93
51	Mehrere Ebenen von Bändern der Phthalatanionen in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2). Blick entlang der <i>b</i> -Achse (links) und entlang der <i>a</i> -Achse (rechts). . . . .	93
52	Projektion der kompletten Kristallstruktur von Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) entlang der <i>b</i> -Achse. . . . .	94
53	Wasserstoffbrückenbindungen aus der Sicht der Carboxylatgruppe in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6). Aromatische Protonen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. . . . .	96
54	Wasserstoffbrückenbindungskette der stickstoffhaltigen Teilchen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6): Gewinkelte Dreierbaugruppen aus N(1), N(3) und N(4), verbrückt durch Ammoniakmoleküle N(2). . . . .	97
55	Ausschnitt eines Einzelbausteins der Ammonium-Ammoniak-Kette mit N-H···N-, N-H···O- und N-H··· $\pi$ -Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6). Aromatische Protonen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. . . . .	98
56	Kristallstruktur ohne Anionen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6). . . . .	98
57	Komplette Kristallstruktur von Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6). . . . .	99
58	Kristallstruktur von Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) mit eingezeichneten N-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen. . . . .	99
59	Das Terephthalat-Anion in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) mit den wasserstoffbrückengebundenen Ammoniakmolekülen und Ammoniumionen . . . . .	101
60	Koordinationsumgebung der Ammonium-Ammoniak-Einheit in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) mit den wasserstoffbrückengebundenen Terephthalationen . . . . .	102
61	Anionenteilstruktur in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) .	103
62	Gesamte Kristallstruktur in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) . . . . .	103
63	Winkel-Abstand-Statistik verschiedener Ammoniak-Proton-Komplexe	104

## Tabellenverzeichnis

1	Einkristallstrukturdaten von $\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$ . . . . .	26
2	Einkristallstrukturdaten von $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . . . . .	32
3	Einkristallstrukturdaten von $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	36
4	Einkristallstrukturdaten von $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	42
5	Einkristallstrukturdaten von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	47
6	Einkristallstrukturdaten von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	51
7	Einkristallstrukturdaten von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	55
8	Einkristallstrukturdaten von $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	59
9	Einkristallstrukturdaten von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	65
10	Einkristallstrukturdaten von $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	68
11	Einkristallstrukturdaten von $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	74
12	Einkristallstrukturdaten von $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	78
13	Einkristallstrukturdaten von $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	82
14	Einkristallstrukturdaten von Ammoniumbezoat-Ammoniakat (1/3)	86
15	Einkristallstrukturdaten von Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2)	90
16	Einkristallstrukturdaten von Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) . . . . .	95
17	Einkristallstrukturdaten von Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) . . . . .	100
18	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$ . . . . .	108
19	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{RbNH}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{NH}_3$ . . . . .	108
20	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . . . . .	109
21	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . . . . .	109
22	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . . . . .	110
23	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NaN}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . . . . .	110
24	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	112
25	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	112
26	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	112
27	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{K}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	113
28	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	115
29	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	115
30	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	116
31	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Rb}(18\text{krone}6)\text{N}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . . . . .	116
32	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	117
33	Anisotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	117
34	Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	118
35	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	118
36	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	119
37	Anisotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	119
38	Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	120

39	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	120
40	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	121
41	Anisotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . .	121
42	Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . .	122
43	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	122
44	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	123
45	Anisotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . .	123
46	Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ .	124
47	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . . . . .	124
48	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	125
49	Anisotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . .	125
50	Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	126
51	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . .	126
52	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	127
53	Anisotrope Auslenkungsparameter in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . .	127
54	Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	128
55	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . .	128
56	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	129
57	Anisotrope Auslenkungsparameter in $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	130
58	Bindungslängen und Bindungswinkel in $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . .	130
59	Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	131
60	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	132
61	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . .	132
62	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . .	133
63	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NH}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	133
64	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	134
65	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . .	134
66	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . .	135
67	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NH}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}) \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	135
68	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3) . . . . .	136
69	Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3) . . . . .	137
70	Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3) . . . . .	137
71	Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumbenzoat-Ammoniakat (1/3) . . . . .	137
72	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) . . . . .	138
73	Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) . . . . .	138

74	Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) . . . . .	138
75	Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumphthalat-Ammoniakat (1/2) . . . . .	139
76	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) . . . . .	140
77	Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) . . . . .	140
78	Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) . . . . .	141
79	Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumisophthalat-Ammoniakat (1/6) . . . . .	141
80	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) . . . . .	142
81	Anisotrope Auslenkungsparameter in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) . . . . .	142
82	Bindungslängen und Bindungswinkel in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) . . . . .	143
83	Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniumterephthalat-Ammoniakat (1/4) . . . . .	143

## Literatur

- [1] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, **1991**.
- [2] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [3] S. J. Grabowski, ed., *Hydrogen Bonding – New Insights*, Springer, New York, **2006**.
- [4] T. Roßmeier, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2002**.
- [5] T. Roßmeier, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2005**.
- [6] M. D. Joesten, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 362.
- [7] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**.
- [8] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 3rd edition, **1963**.
- [9] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, New York, **1968**.
- [10] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [11] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [12] D. Hadzi, ed., *The Hydrogen Bond*, Pergamon, New York, **1957**.
- [13] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, eds., *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiment*, Vols. 1–3, North-Holland, Amsterdam, **1976**.
- [14] D. Hadzi, ed., *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [15] A. Werner, *Ann.* **1902**, 322, 261.
- [16] A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1910**.
- [17] P. Pfeiffer, *Ann.* **1913**, 398, 137.
- [18] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1431.
- [19] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Co., New York, **1923**.
- [20] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- [21] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565.

- [22] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- [23] F. Hibbert, J. J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 255.
- [24] I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 272.
- [25] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909.
- [26] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2000**, *552*, 1.
- [27] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10405.
- [28] G. K. H. Madsen, C. Wilson, T. M. Nymad, G. J. McIntyre, F. K. Larsen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8684.
- [29] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [30] G. Trudeau, J.-M. Dumas, P. Dupuis, M. Guérin, C. Sandorfy, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *93*, 91.
- [31] M. Buděšínský, P. Fiedler, Z. Arnold, *Synthesis* **1989**, 858.
- [32] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
- [33] I. E. Boldeskul, I. F. Tsymbal, E. V. Ryltsev, Z. Latajka, A. J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **1997**, *436*, 167.
- [34] X. Li, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9639.
- [35] I. V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5973.
- [36] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [37] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3 edition, **1975**.
- [38] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [39] X-Area 1.35, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2006**.
- [40] X-Shape 2.07, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [41] X-Red 1.31, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [42] A. Spek, *Platon – A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, **2006**.
- [43] *XPREP – DATA PREPARATION & SPACE EXPLORATION Ver. 5.1/NT*, Bruker Analytical X-ray Systems, **1997**.
- [44] G. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen, **1997**.
- [45] G. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.
- [46] K. Brandenburg, M. Berndt, *Diamond – Visual Crystal Structure Information System [2.1e]*, Crystal Impact GbR, Bonn, **1998**.

- [47] L. Hackspill, *Helv.Chim.Acta* **1928**, 11, 1003–1026.
- [48] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **1994**.
- [49] E. Zintl, A. Harder, *J.Phys.Chem.* **1931**, 14, 265–284.
- [50] W. J. Frierson, *Inorganic Syntheses II* **1946**, 39, 136–138.
- [51] R. Juza, A. Mehne, *Z.anorg.allg.Chem.* **1959**, 299, 41–50.
- [52] D. Peters, A. Tenten, H. Jacobs, *Z.anorg.allg.Chem.* **2002**, 628, 1521–1524.
- [53] F. Kraus, N. Korber, *Z.anorg.allg.Chem.* **2005**, 631, 1032–1034.
- [54] R. Juza, A. Mehne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 299, 33.
- [55] R. Juza, H. Jacobs, W. Klose, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 338, 171.
- [56] P. Bohger, T. Zeiske, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 364.
- [57] L. F. Audrieth, *Chem. Rev.* **1934**, 15(2), 169.
- [58] P. Griebß, *Ann.* **1866**, 137, 39.
- [59] T. Curtius, *Ber.* **1890**, 23, 3023.
- [60] T. Curtius, *Ber.* **1891**, 24, 3341.
- [61] T. Curtius, *Ber.* **1896**, 29, 759.
- [62] T. Curtius, R. Radenhausen, *J. prakt. Chem. [2]* **1891**, 43.
- [63] F. L. Usher, R. Venkateswaran, *J. Chem. Soc.* **1919**, 115, 613.
- [64] E. B. und P. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1923**, 6, 429.
- [65] Peratoner, Oddo, *Gazz. chim. ital.* **1895**, 25.
- [66] Peratoner, Oddo, *Gazz. chim. ital.* **1900**, 30.
- [67] E. C. Szarvasy, *J. Chem. Soc.* **1900**, 77, 603.
- [68] J. W. Hittorf, *Z. physik. Chem.* **1892**, 10, 593.
- [69] M. D. Brown, J. M. Dyke, F. Ferrante, W. Levason, J. S. Ogden, M. Webster, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2620.
- [70] von einem Autorenkollektiv, *Chemie der Pseudohalogenide*, Hüthig, Heidelberg, **1978**.
- [71] T. Kawakami, S. Moroto, *Kôgyô Gijutsu Shikensho Hôkoku (Japan)* **1959**, 8, 793.
- [72] T. Koritsanszky, J. Buschmann, P. Luger, A. Knöchel, M. Patz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6748.
- [73] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1972**, 392, 159.

- [74] W. Zhu, H. Xiao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110(37), 18196.
- [75] R. J. Colton, J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64(8), 3481.
- [76] H. D. Fair, R. W. Walker, *Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*, volume 1, Plenum Press, New York, **1977**.
- [77] T. Curtius, J. Rissom, *J. Prakt. Chem.* **1898**, 58, 261.
- [78] L. M. Dennis, H. J. Isham, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29(19), 30.
- [79] I. Agrell, *Acta. Chem. Scand.* **1967**, 21, 2647.
- [80] I. Agrell, S. Lamnevik, *Acta. Chem. Scand.* **1968**, 22, 2038.
- [81] R. Söderquist, *Acta. Cryst. B* **1968**, 24(3), 450.
- [82] I. Agrell, *Acta. Chem. Scand.* **1966**, 20(5), 1281.
- [83] W. Strecker, E. Schwinn, *J. Prakt. Chem.* **1939**, 152, 205.
- [84] M. Straumanis, A. Cirulis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1943**, 251, 335.
- [85] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1937**, A101, 220.
- [86] T. Distler, P. A. Vaughan, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 126.
- [87] K. B. Nilsson, L. Eriksson, V. G. Kessler, I. Persson, *J. Mol. Liqu.* **2007**, 131–132, 113.
- [88] M. Pavelka, M. Šimánek, J. Šponer, J. V. Burda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4795.
- [89] L. Wöhler, F. Martin, *Ber.* **1917**, 50, 586.
- [90] W. Strecker, E. Schwinn, *J. Prakt. Chem.* **1939**, 152, 205.
- [91] C. Mockenhaupt, R. Eßmann, H. D. Lutz, *Z. Nat. B* **1999**, 54, 843.
- [92] K.-F. Tebbe, T. Gilles, B. Radke, *Z. Nat. B* **1998**, 53, 87.
- [93] T. B. Joyner, F. H. Verhoek, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1069.
- [94] T. B. Joyner, F. H. Verhoek, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 557.
- [95] T. M. Barnet, B. M. Craven, H. C. Freeman, N. E. Kime, J. A. Ibers, *Chem. Comm. (London)* **1966**, 307.
- [96] I. V. Kalinina, Z. A. Starikova, F. M. Dolgushin, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin, *J. Struct. Chem.* **2004**, 45, 861.
- [97] L. Birckenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 214, 94.
- [98] F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2315.
- [99] M. A. S. Goher, F. A. Mautner, K. Gatterer, M. A. M. Abu-Youssef, A. M. A. Badr, B. Sodin, *J. Mol. Struct.* **2008**, 876, 199.



- [100] H. Chowdhury, R. Ghosh, S. H. Rahaman, B. K. Ghosh, *Polyhedron* **2007**, 26, 5023.
- [101] W. Gu, C.-Z. Xie, H.-D. Bian, P. Chen, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, 427.
- [102] Z. Liu, T. Zhang, J. Zhang, S. Wang, *J. Hazard. Mater.* **2008**, 154, 832.
- [103] F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 223.
- [104] K. Himmel, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1183.
- [105] W. Madelung, F. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **1922**, 427, 1.
- [106] H. Köhler, B. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 63.
- [107] H. Köhler, A. Kolbe, G. Z. Lux, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 103.
- [108] H. Köhler, H. Hartung, A. M. Golub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 41.
- [109] H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 331, 237.
- [110] A. J. Civadze, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 510, 31.
- [111] M. Hvastijová, J. Kohout, H. Wusterhausen, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 510, 37.
- [112] M. Hvastijová, J. Kohout, *Polyhedron* **1992**, 11, 2867.
- [113] M. Kurmoo, C. Kepert, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, 334, 693.
- [114] J. H. Enemark, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1516.
- [115] I. Stein, C. Näther, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 353.
- [116] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement – A Crystallographer’s Guide to SHELXL*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [117] H. J. Berthold, W. Preibsch, E. Vonholdt, *Angew.Chem.* **1988**, 100, 1581.
- [118] C. Güntner, N. Korber, *unveröffentlichte Ergebnisse* .